

VŠB – Technická univerzita Ostrava  
Fakulta strojní  
Katedra výrobních strojů a konstruování

**Využití infračervené spektrometrie  
pro analýzu olejů**

The Use of Infrared Spectroscopy  
for the Oil Analysis

Student:  
Vedoucí diplomové práce:

Bc. Marek Hora  
Ing. Ladislav Hrabec, Ph.D.

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Marek Hora**  
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství  
Studijní obor: 3909T001 Konstrukční a procesní inženýrství  
Specializace: 72 Technická diagnostika, opravy a udržování  
Téma: **Využití infračervené spektrometrie pro analýzu olejů**  
**Use of Infrared Spectroscopy for the Oil Analysis**

Jazyk vypracování: čeština

### Zásady pro vypracování:

V rámci diplomové práce zpracujte možnosti aplikace metod tribotechnické diagnostiky při hodnocení základních kvalitativních a kvantitativních parametrů paliv a maziv se zaměřením na využití infračervené spektrometrie.

V rámci zadání zpracujte:

1. Literární rešerši k problematice infračervené spektrometrie.
2. Posouzení možnosti využití chemometrického software TQ Analyst pro sestavení kalibrací pro normované metody analýzy.
3. Ověření správnosti sestavených kalibrací.
4. Vyhodnocení vhodnosti použití infračervené spektrometrie pro tribodiagnostickou analýzu paliv a maziv.

Další specifikace bude provedena v průběhu zpracovávání diplomové práce.  
Rozsah práce min. 45 stran textu.

Seznam doporučené odborné literatury:

PEŤKOVÁ, V. a J. STOPKA. *Tribotechnika v teórii a praxi*. Košice : Viena pre TU v Košiciach, Strojnícka fakulta, 2012. 366 s. Edícia vedeckej a odbornej literatúry. ISBN 978-80-8126-057-5.

HELEBRANT, F., ZIEGLER, J. a D. MARASOVÁ. *Technická diagnostika a spoľehlivosť I - Tribodiagnostika*. 1. vydání, Ostrava : VŠB-TU Ostrava, 2001, 158 s. ISBN 80-7078-883-6.

SZCZEREK, M. a M. WISNIEWSKI. *Tribologie, Tribotechnika*. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji Radom, 2000. 727 s. ISBN 83-7204-199-7.

KOPÁČEK, J. *Technická diagnostika hydraulických mechanismů*. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1990. 159 s. ISBN 80-03-00308-3.


JANDERA, P. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů. Díl B, Molekulová spektroskopie v organické analýze*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006. 288 s. ISBN 80-7194-906-X.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ladislav Hrabec, Ph.D.**

Datum zadání: 21.12.2018

Datum odevzdání: 20.05.2019

  
doc. Dr. Ing. Ladislav Kovář  
vedoucí katedry



  
prof. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.  
děkan fakulty

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 20. května 2019.



.....

Podpis studenta

Prohlašuji, že:

- jsem si vědom, že na tuto moji závěrečnou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. Zákon o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (dále jen Autorský zákon), zejména § 35 (Užití díla v rámci občanských či náboženských obřadů nebo v rámci úředních akcí pořádaných orgány veřejné správy, v rámci školních představení a užití díla školního) a § 60 (Školní dílo),
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo užít tuto závěrečnou diplomovou práci nekomerčně ke své vnitřní potřebě (§ 35 odst. 3 Autorského zákona),
- bude-li požadováno, jeden výtisk této diplomové práce bude uložen u vedoucího práce,
- s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 Autorského zákona,
- užít toto své dílo, nebo poskytnout licenci k jejímu využití, mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše),
- beru na vědomí, že - podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů - že tato diplomová práce bude před obhajobou zveřejněna na pracovišti vedoucího práce, a v elektronické podobě uložena a po obhajobě zveřejněna v Ústřední knihovně VŠB-TUO, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 20. května 2019.



Podpis autora práce

Jméno a příjmení autora práce:

Bc. Marek Hora

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Vršovců 1009/64, 709 00 Ostrava

## ANOTACE DIPLOMOVÉ PRÁCE

HORA, M. *Využití infračervené spektrometrie pro analýzu olejů: Diplomová práce*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra výrobních strojů a konstruování, 2019, 59 s. Vedoucí práce: HRABEC, L.

Úvod práce je věnován teoretickým poznatkům k problematice infračervené spektrometrie, je zde popsán princip této metody a také jsou zde popsány a rozděleny jednotlivé techniky infračervené spektrometrie. V dalších kapitolách se práce zabývá odebíráním vzorků a analýzou olejů. V závěru práce je posuzována vhodnost navržených postupů měření vybraných vlastností maziv.

## ANNOTATION OF MASTER THESIS

HORA, M. *The Use of Infrared Spectroscopy for the Oil Analysis: Master Thesis*. Ostrava: VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of production machines and design, 2019, 59 p. Thesis head: HRABEC, L.

The introduction of the thesis is devoted to the theoretical knowledge of infrared spectrometry, the principles of this method are described here and individual infrared spectrometry techniques are also included. The following chapters deal with the sampling and analysis of oils. At the end of the thesis, the suitability of the proposed measurement methods for selected lubricant properties is assessed.

# Obsah

Seznam použitých značek, symbolů a veličin .....	9
Úvod.....	10
1    Infračervené záření.....	11
1.1    Objevení infračerveného záření .....	12
2    Infračervená spektrometrie.....	14
2.1    Typy vibrací molekul.....	17
2.2    Vibrační přechody.....	18
2.3    Polyatomové molekuly a jejich vibrační spektra .....	19
2.4    Vliv podmínek měření na tvar pásu .....	19
2.5    Vliv nastavení spektrometru na tvar pásu .....	20
2.6    FIR a NIR spektrometrie.....	20
2.6.1    FIR spektrometrie .....	21
2.6.2    NIR spektrometrie .....	21
3    Metody infračervené spektrometrie .....	23
3.1    Transmisní techniky.....	23
3.1.1    Vzorky v pevném skupenství .....	23
3.1.2    Vzorky v plynném skupenství .....	24
3.1.3    Vzorky v kapalném skupenství .....	25
3.2    Reflexní techniky.....	26
3.2.1    DRIFTS – Metoda difúzní reflexe.....	26
3.2.2    Metoda zrcadlového odrazu .....	28

3.2.3	ATR – Metoda zeslabené totální reflexe .....	29
3.3	FTIR spektrometrie .....	30
4	Správný odběr olejů a měření na infračerveném spektrometru .....	32
4.1	Správný odběr olejů .....	32
4.2	Postup měření na infračerveném spektrometru .....	33
5	Provádění analýzy olejů .....	37
5.1	Sulfatační produkt .....	37
5.2	Obsah vody .....	41
5.2.1	Oleje z praxe .....	44
5.2.2	Hydraulický olej PARAMO OT-HP3 .....	47
5.2.3	Motorový olej MOGUL M6A .....	51
	Závěr.....	56
	Seznam použité literatury .....	58



# Seznam použitých značek, symbolů a veličin

Zkratka-veličina	Význam	Jednotka
A	Absorbance	[-]
ATR	Attenuated Total Reflection	[-]
DRIFTS	Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy	[-]
E, V	Energie	[J]
FIR	Far-Infrared	[-]
FTIR	Fourier transform infrared	[-]
IČ	Infračervené	[-]
IR	Infra-red	[-]
LWIR	Long-wavelength infrared	[-]
MIR	Mid-Infrared	[-]
MWIR	Mid-wavelength infrared	[-]
NIR	Near-Infrared	[-]
SWIR	Short-wavelength infrared	[-]
T	Transmittance	[%]
V	Vibrační stav	[-]
c	Rychlost světla	$[m \cdot s^{-1}]$
f	Frekvence	[Hz]
ppm	Parts per milion	[-]
t	Teplota	[K]
$\lambda$	Vlnová délka	[m]
$\tilde{\nu}$	Vlnočet	$[cm^{-1}]$

# Úvod

V posledních letech je hodně dbáno na technickou diagnostiku, která zajišťuje správný chod strojů a zařízení. Pomocí technické diagnostiky lze včasné detekovat závady a jejich následným odstraněním lze předcházet neočekávaným poruchám strojů nebo jejich dlouhodobým neplánovaným odstávkám.

Jednou z metod technické bezdemontážní diagnostiky je tribodiagnostika, která zjišťuje stav strojního zařízení pomocí jeho maziva. V tribodiagnostice se pro analýzu olejů mimo jiné také využívá infračervené spektrometrie, která funguje na principu měření absorpčních nebo transmitančních pásů při průchodu analyzovaným materiálem. Pomocí infračervené spektrometrické analýzy lze určit množství různých látek v homogenní směsi, přičemž analýza je mnohem rychlejší než primární metody, které jsou běžně v tribodiagnostických laboratořích užívány. Z tohoto důvodu se stala infračervená spektrometrie jednou z nejpoužívanějších metod pro kvantitativní a kvalitativní analýzu organických, anorganických a dalších látek.

V této diplomové práci se budu zabývat využitím infračervené spektrometrie pro analýzu olejů a její další aplikací v tribodiagnostické laboratoři VŠB-TU Ostrava. Na vybraných vzorcích olejů, které budou pro analýzu poskytnuty tribodiagnostickou laboratoří VŠB-TU Ostrava, proběhne analýza různých příměsí.

Cílem bude ověřit předpokládané způsoby měření obsahu vody infračerveným spektrometrem, a to v různých druzích olejů, při různých koncentracích a v různých vlnočtových rozsazích, s tím, že platnost navržených postupů a přesnost měření bude ověřena pomocí primárních metod tribotechnické diagnostiky.

# 1 Infračervené záření

Infračervené záření (také se používá IR podle anglického slova infra-red) je elektromagnetické záření, které nelze vidět okem, jelikož má vlnovou délku vyšší než viditelné světlo. Vlnová délka infračerveného záření je mezi 760 nm a 1 mm. Zdrojem infračerveného záření jsou všechna tělesa, která mají vyšší teplotu než absolutní nula, tedy větší než 0 K. [1]

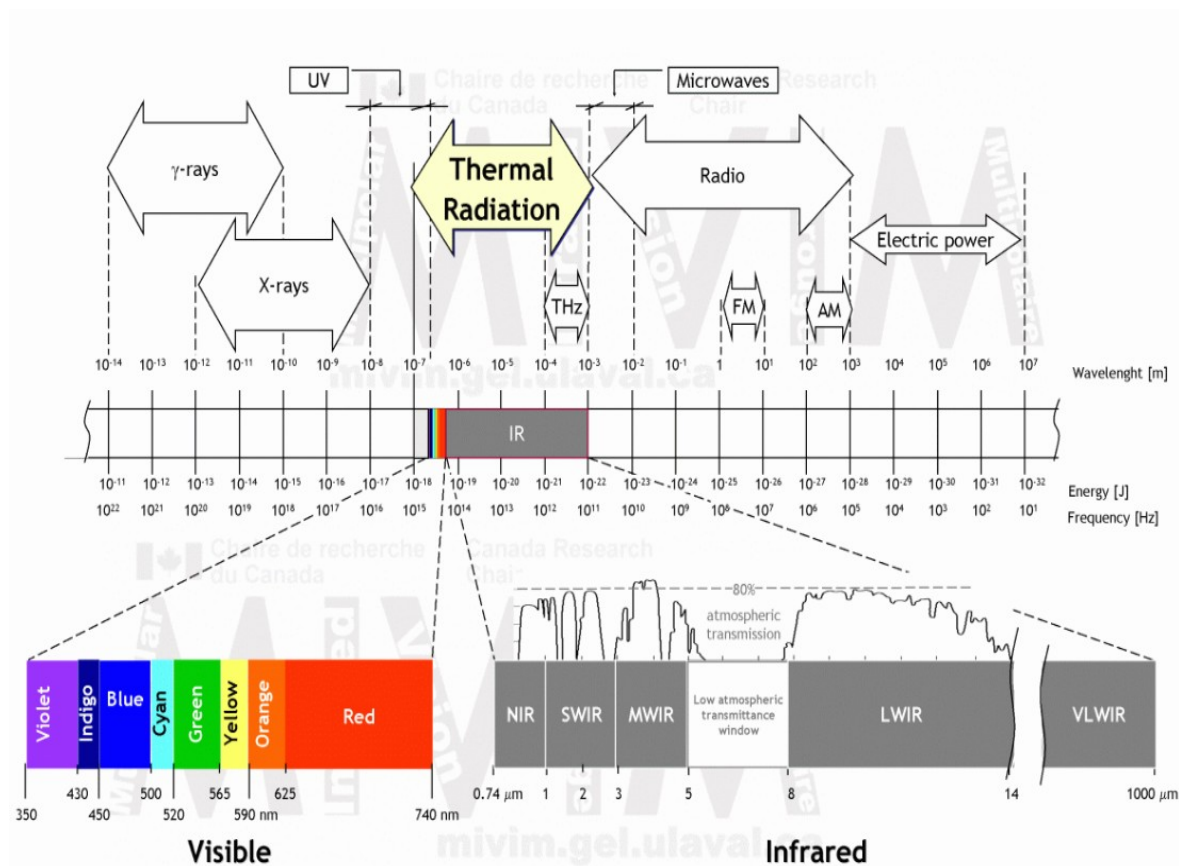
Dle běžného rozdělení se infračervené záření dá rozdělit na tyto pásma:

- blízké infračervené záření (NIR)
- infračervené záření krátké vlnové délky (SWIR)
- infračervené záření střední vlnové délky (MWIR)
- infračervené záření dlouhé vlnové délky (LWIR)
- vzdálené infračervené záření (FIR) [1]

Podle normy ISO 20473 se infračervené záření dělí na:

**Tabulka 1 – IR podle ISO 20473 [2]**

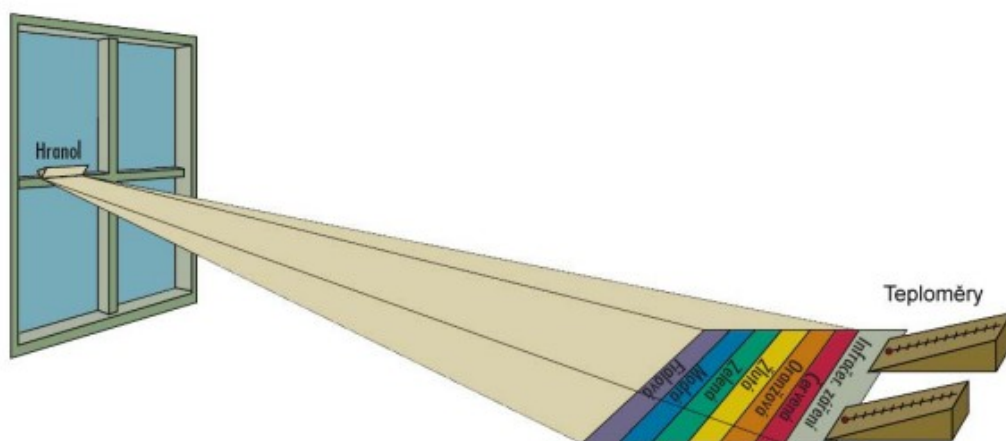
Označení	Zkratka	Vlnová délka
Near-Infrared	NIR	0,78 – 3 $\mu m$
Mid-Infrared	MIR	3 – 50 $\mu m$
Far-Infrared	FIR	50 – 1000 $\mu m$



Obrázek 1 – Spektrum infračerveného záření s vyznačenými pásmy [3]

## 1.1 Objevení infračerveného záření

Roku 1800 astronom Frederick William Herschel (1738 – 1822) objevil infračervené záření pomocí klasického teploměru. Všiml si, že když při svém pozorování slunce používal různě barevná skla, tak se tepelný efekt lišil a byl závislý na barvě daného skla. Udělal tedy jednoduchý experiment, při kterém rozkládal bílé světlo ve skleněném hranolu a ve vzniklém barevném spektru světla hýbal teploměrem. Naměřená teplota nebyla všude stejná, čím blíže byl teploměr k červené oblasti, tím více teplota rostla. Po přesunu teploměru za červenou viditelnou oblast světla, teplota neklesala, ale stále rostla. Došlo mu, že objevil neviditelné spektrum a dal mu název infračervené, což se dá vyložit jako „pod červenou“. Pokus astronoma Herschela je znázorněn na obrázku 2. [4]



**Obrázek 2 – Pokus astronoma Herschela [4]**

Následně poté Herschel zkoumal optické vlastnosti nově objeveného záření. Zjistil, že při odrazu a lomu se chová stejně jako viditelné světlo, ale má menší index lomu než index lomu tmavě červeného světla. Když se ale zaměřil na propustnost infračerveného záření různými látkami, zjistil, že IR záření má v téhle oblasti jiné vlastnosti než viditelné světlo. [4]

## 2 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektroskopie se řadí mezi nedestruktivní analytické metody, při kterých se analyzovaný vzorek nijak nepoškodí a dává nám důležité informace o svém chemickém složení. Analýzou se získávají hodnoty vibračních energií, které jsou závislé na hmotnosti jader, molekulové geometrii a také souvisí s pevností chemických vazeb. Tedy jinak řečeno, hodnoty vibračních energií souvisí s molekulovou strukturou vzorku. Díky těmto vlastnostem je infračervená spektroskopie skvělou metodou, která hraje důležitou roli nejen při kvantitativní a kvalitativní analýze, ale také se používá při výzkumu chemických vlastností molekul, vlivu prostředí na studované molekuly a molekulové dynamiky. Infračervená spektroskopie slouží k rozboru makroskopických vzorků, ale funguje na principu působení infračerveného záření na molekuly, které jsou obsažené v daném vzorku. Vzhledem k zajištění správného teoretického rozboru infračervené spektroskopie je nezbytné použít pouze kvantově-mechanický přístup. Často je ale využíváno modelů a představ klasické fyziky pro přiblížení některých abstraktních pojmů kvantové mechaniky. [5]

Jak již bylo řečeno, infračervená spektroskopie funguje na principu vzájemného působení infračerveného záření a studované substance. Když dojde k pohlcení fotonu infračerveného záření při průchodu zkoumanou látkou, jedná se o absorpční infračervenou spektroskopii. V případě vyzáření fotonu hmotou se jedná o emisní infračervenou spektroskopii. Infračervené záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou 800 nm až 0,5mm a vlnočtem  $12\,500$  až  $20\,cm^{-1}$ . Vlnočť je nejpoužívanější jednotka v infračervené spektroskopii. Vlnočť je závislý na vlnové délce podle vztahu 1 a na frekvenci podle vztahu 2. [5]

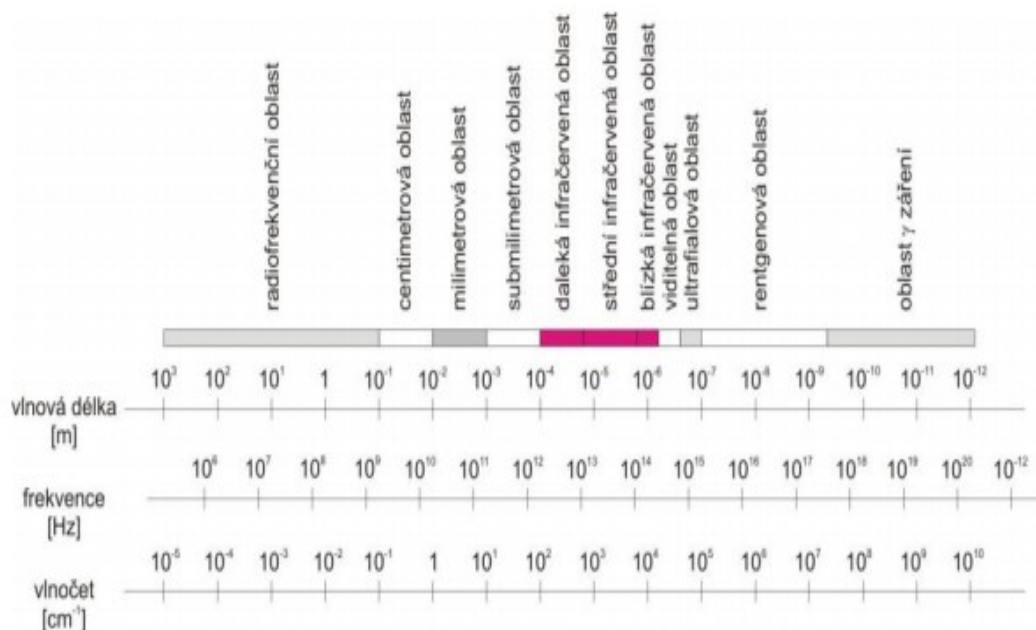
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1) [5]$$

$$\tilde{\nu} = \frac{f}{c} \quad (2) [5]$$

$\tilde{\nu}$  ... vlnočť,  $\lambda$  ... vlnová délka,  $c$  ... rychlost světla ve vakuu,  $f$  ... frekvence

Infračervené záření je v elektromagnetickém spektru umístěno mezi viditelným světlem a mikrovlnným zářením. Právě podle vlnových délek infračerveného záření se dělí infračervená spektroskopie na blízkou spektroskopii (NIR), střední spektroskopii (MIR)

a dalekou spektroskopii (FIR). Na obrázku 3 je zobrazeno elektromagnetické spektrum se zvýrazněním NIR, MIR a FIR oblastí infračerveného záření a jsou zde také odpovídající vlnové délky, frekvence a vlnočty daných oblastí. Nejvyšší analytickou hodnotu v infračervené spektroskopii má střední oblast MIR. [5]



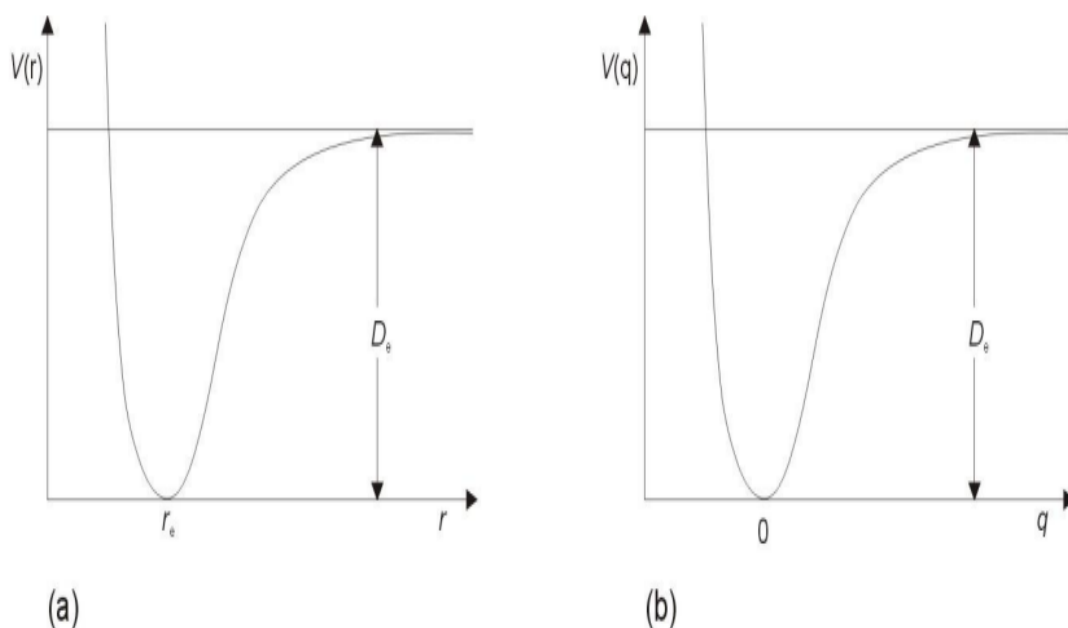
**Obrázek 3 – Elektromagnetické spektrum [5]**

Energie, kterou obsahují fotony infračerveného záření ( $1 - 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) není dost velká pro vybuzení elektronů v molekulových orbitalech, ale postačí, aby změnila rotační stav molekuly (zrychlení molekulové rotace) nebo vibrační stav (amplitudu molekulové vibrace). Molekuly jsou tvořeny spojenými atomy pomocí vazeb, které nejsou absolutně pevné, ale mají určitou pružnost. Když si tohle spojení atomů v molekule představíme, uvidíme systém atomů, které mohou vibrovat různými způsoby. Pomocí klasické fyziky si lze vibrační pohyb představit jako cyklicky se opakující změnu vzdálenosti atomových jader uvnitř molekuly. Molekula obsahující  $n$  atomů má obecně  $3n$  stupňů volnosti, tři popisují posuvný pohyb těžiště molekuly v osách  $x$ ,  $y$ ,  $z$  a tři popisují rotační pohyb (popřípadě dva u lineární molekuly, kde jsou dva rotační momenty v osách  $x$ ,  $y$  a  $z$  stejné). Číslo  $3n-6$  (u lineární molekuly  $3n-5$ ) zbývá na vibrační pohyby molekuly. U dvouatomové molekuly je jediný vibrační stupeň volnosti, který dovoluje natahování vazby mezi atomy.

Tento pohyb lze nejjednodušeji popsat pomocí okamžité délky vazby  $r$  a rovnovážné délky vazby  $r_e$  (molekulový geometrický parametr, je to konstantní hodnota). [5]

$$q = r - r_e \quad (3) \quad [5]$$

Ve vztahu 3 hodnota  $q$  reprezentuje vibrační souřadnici, která slouží k popisu valenční vibrace dané dvouatomové molekuly. U polyatomových molekul se vibrační souřadnice zjistí jako kombinace jednotlivých výchylek atomů, které tvoří studovanou molekulu. Tyto vibrační souřadnice slouží k popsání energie spojené s vibračním pohybem molekul. Dle fyziky existují dvě rozdílné energetické složky, které spadají pod celkovou vibrační energii molekuly. První je potenciální (polohová) energie, ta je spojená s natahováním a stlačováním molekulových vazeb. Druhá je kinetická (pohybová) energie, která popisuje pohyb jednotlivých atomů. Při tom jak molekula provádí vibrační pohyb, tak se energie přenáší mezi potenciální a kinetickou energií. Potenciální energie je závislá na velikosti vibrační souřadnice  $q$ . Tato závislost se dá vyjádřit graficky a říká se jí tzv. křivka potenciální energie. [5]



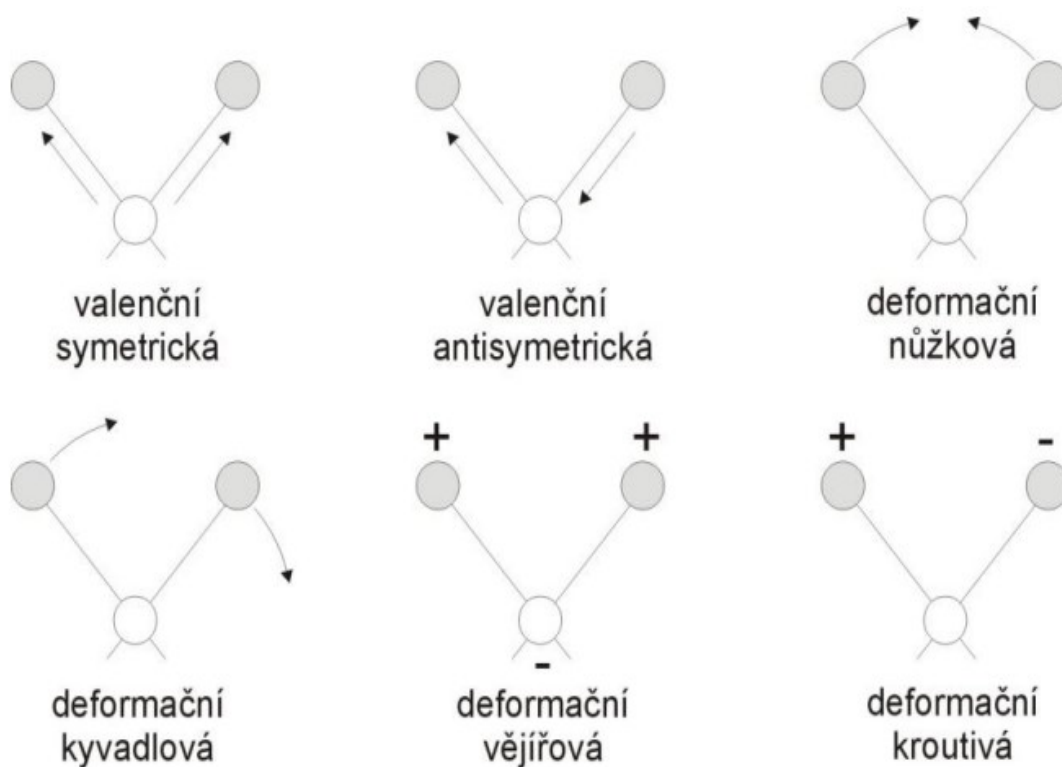
**Obrázek 4 – Křivka potenciální energie [5]**

Křivka  $a$  ukazuje závislost potenciální energie  $V$  na délce vazby  $r$ , zatímco křivka  $b$  ukazuje závislost potenciální energie  $V$  na vibrační souřadnici  $q$ . Křivka potenciální energie ukazuje, jak je závislá kinetická energie molekul na mezijaderné vzdálenosti. [5]



## 2.1 Typy vibrací molekul

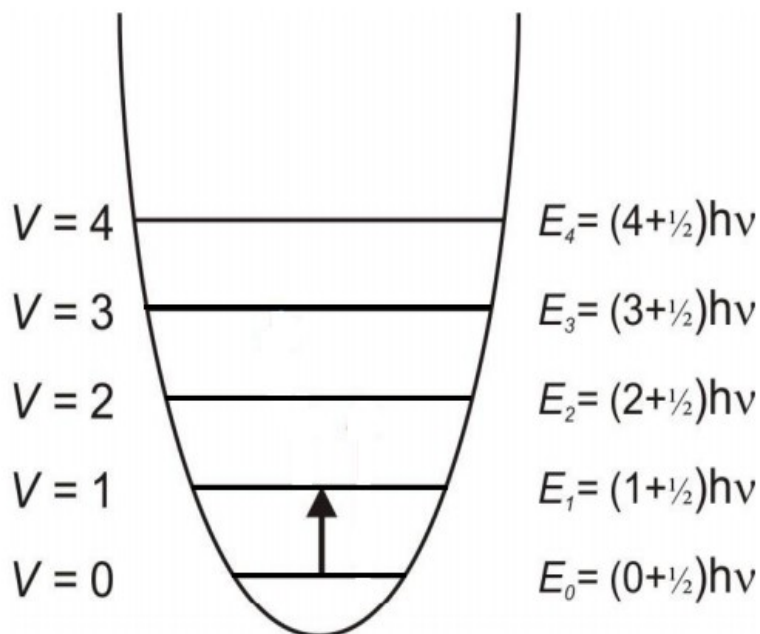
Pokud se na vibrující molekulu podíváme pomocí klasické fyziky, to znamená představa jader vibrujících kolem svých rovnovážných poloh, tak lze vibrace popsat jako změny úhlů nebo délek molekulových vazeb. Pokud se při vibraci mění hlavně úhel, tak mluvíme o vibraci deformační, kterou můžeme dále rozdělit na mimorovinnou a rovinnou. Mimorovinná deformační vibrace znamená, že atom vibruje mimo rovinu ostatních atomů. Pokud se při vibraci mění převážně délka vazby, jedná se o valenční vibraci. Ta se dále dělí na symetrickou a antisymetrickou. Jednotlivé druhy vibračních deformací byly pojmenované podle pohybu, které molekuly provádějí. Je třeba si ale model molekuly představit podle klasické fyziky. Existují mimorovinné deformační vibrace, které se dále dělí na vějířové a kroutové. Dále existují rovinné deformační vibrace, ty se dělí na nůžkové a kyvadlové. [5]



Obrázek 5 – Vybrané vibrační pohyby molekuly z pohledu klasické fyziky [5]

## 2.2 Vibrační přechody

Při infračervené spektroskopii se snažíme o stanovení vlnočtů (frekvencí), při kterých dojde ke změně vibračního stavu. Tohle nastane při emisi nebo absorpci infračerveného záření. Například může dojít ke změně z vibrační hladiny 0 na vibrační hladinu 1. [5]



Obrázek 6 – Přejchod z vibrační hladiny 0 na vibrační hladinu 1 [5]

Tato změna se nazývá vibrační přechod a pravděpodobnost uskutečnění tohoto přechodu závisí na maticovém elementu tranzitního momentu přechodu. Vibrační přechody lze rozdělit podle toho, o kolik vibračních hladin se změní stav molekuly. [5,6]

Vibrační přechody lze dělit na:

1. Základní – Jedná se o takový přechod, při kterém se změní hodnota vibračního čísla pouze o jednu jednotku  $\Delta V = 1$ . Je velká pravděpodobnost, že tento přechod nastane. Tento přechod nevyžaduje tak velkou energii a tím pádem také vyžaduje menší vlnočet. [6]
2. Vyšší harmonické – Při tomto přechodu se změní hodnota vibračního čísla o více než jednu jednotku tzn.  $\Delta V > 1$ . Je zde menší pravděpodobnost, že tento přechod nastane. Vyšší harmonický přechod také vyžaduje větší energii a tím pádem i větší vlnočet než základní přechod. [6]

3. Kombinační – Jedná se o současnou změnu dvou vibračních čísel, nastává u polyatomových molekul. [6]

## 2.3 Polyatomové molekuly a jejich vibrační spektra

Když se zaměříme na polyatomové molekuly, zjistíme, že fyzikální průběh vibrací je mnohem složitější než u molekul, které mají dva atomy. Některá jádra mají více vazeb, na některá jádra působí síly nejen z jednoho směru a každé jádro může působit na všechna ostatní jádra v molekule. Tento problém řeší teorie normálních vibrací. Tato teorie dobře popisuje nejnižší vibrační stavy většiny stabilních molekul a je tedy vhodná pro většinu teoretických studií, které obvykle řeší vibrační přechody mezi nejnižšími vibračními stavy. Zatímco jiná teorie, která se jmenuje teorie lokálních modů, je lepší k popisování některých rysů vyšších vibračních stavů, při kterých teorie normálních vibrací selhává. [5]

U symetrických molekul se může stát, že se některé vibrace v IČ spektru neprojeví absorpčním pásem, které by dané vibraci odpovídali. [5]

## 2.4 Vliv podmínek měření na tvar pásu

V infračerveném spektru většiny organických a anorganických molekul je intenzivní absorpce. Lambert-Beerův zákon říká, že absorpce je přímo úměrná tloušťce vrstvy vzorku a také je úměrná koncentraci látky ve vzorku. Je vhodné měřit hodně tenké vrstvy látek řádově 0,1 – 0,005 mm, protože jinak bychom naměřili zkreslené tvary pásů, obzvláště zkreslené by byly vrcholy pásů. Zkreslení se dá také vyhnout tak, že vzorek rozpustíme nebo naředíme patřičným rozpouštědlem. Od organických rozpouštědel, které se užívají při infračervené spektroskopii, je požadováno, aby byla propustná v co největší části infračerveného spektra. Jinak by nám jejich vlastní absorpce mohla překrývat spektrální vlastnosti zkoumaného vzorku a tím pádem by nám znehodnotovala výsledné spektrum. Tuto požadovanou vlastnost má pouze pár organických rozpouštědel. Například chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), chlorid uhličitý ( $\text{CCl}_4$ ) nebo sirouhlík ( $\text{CS}_2$ ). Ale i tyto rozpouštědla mají nějakou absorpci infračerveného záření, ale naštěstí jen v úzkých vymezených oblastech. Například chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) nelze použít pro sledování pásu vzorku v oblastech  $(3050 - 2990 \text{ cm}^{-1}, 1260 - 1180 \text{ cm}^{-1}, 830 - 650 \text{ cm}^{-1})$ . Nejlepší je chlorid uhličitý ( $\text{CCl}_4$ ), u kterého nelze sledovat pás vzorku pouze ve spektrální oblasti

(820 – 700  $\text{cm}^{-1}$ ). Abychom získali úplné spektrum, je nutné dělat více měření s různými rozpouštědly. Látky, které nelze rozpustit v organických rozpouštědlech je možno měřit metodou KBr tablety, technikou difúzní reflexe nebo metodou suspenze v parařinovém oleji. [5]

## 2.5 Vliv nastavení spektrometru na tvar pásu

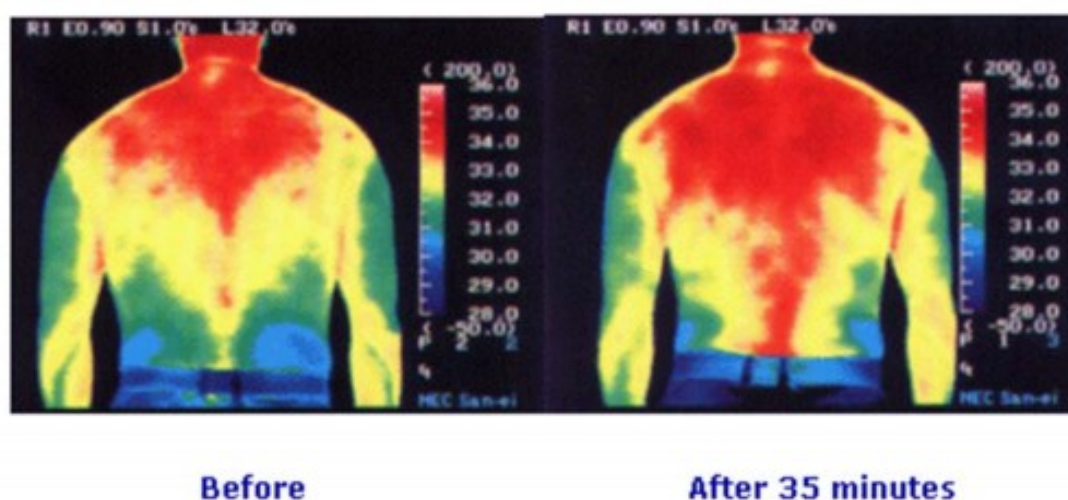
Abychom dobře určili polohu maxima absorpčního pásu, je třeba správně nastavit rozlišení zařízení. Často dochází k zaměňování spektrálního rozlišení s tzv. „data spacing“. Spektrální rozlišení je schopnost spektrometru rozlišit spektrální pásy, které leží blízko sebe, zatímco „data spacing“ je vlnočtový krok, tedy vzdálenost odečítání jednotlivých bodů spektra. Hodnota rozlišení je vždy minimálně dvakrát větší než hodnota vlnočtového kroku, vlnočtový krok je také závislý na parametrech Fouierovy transformace zatímco rozlišení nikoliv. Pro příklad rozlišení 4  $\text{cm}^{-1}$  znamená to, že hodnoty A nebo T se odečítaly maximálně každé 2  $\text{cm}^{-1}$ . Pokud je nastaveno nízké rozlišení infračerveného spektrometru může se stát, že odečteme nesprávné hodnoty kvůli tomu, že při malém rozlišení dochází ke zkreslení tvaru maxima absorpčního pásu. Tak vznikne rozdíl mezi hodnotou naměřenou a hodnotou skutečnou. I na levnějších spektrometrech lze ovlivnit výsledné spektrum nastavením rychlosti pohybů zrcadla, spektrálního rozsahu, počtu skenů a rozlišení. Rychlost zrcadla jde ale nastavit pouze u přístrojů, které mají interferometr. Správné zvolení těchto proměnných závisí hlavně na skupenství zkoumaného vzorku. Pro plynné vzorky je vhodné nastavovat rozlišení lepší než 1  $\text{cm}^{-1}$ . Zatímco pro pevné a kapalné látky stačí rozlišení 4  $\text{cm}^{-1}$  nebo 2  $\text{cm}^{-1}$ . Spektrální rozsah spektrometru závisí na optických materiálech, ze kterých je daný spektrometr vyroben. [5]

## 2.6 FIR a NIR spektrometrie

Jak již bylo zmíněno, infračervená spektrometrie se dá rozdělit podle vlnových délek infračerveného záření na dalekou spektrometrii (FIR), střední spektrometrii (MIR) a blízkou spektrometrii (NIR).

## 2.6.1 FIR spektrometrie

Daleká infračervená spektrometrie se nachází ve vlnočtové oblasti asi od 500 až po  $10\text{ cm}^{-1}$ . V této oblasti se nachází absorpční pásy molekul, které mají malou silovou konstantu nebo těžké atomy. V oblasti  $500 - 100\text{ cm}^{-1}$  jsou deformační a valenční vibrace organokovových a anorganických sloučenin. V oblasti pod  $40\text{ cm}^{-1}$  se nachází rotační spektra menších polárních molekul, které jsou v plynné fázi. Vzdálená infračervená spektrometrie má ale svoje technické problémy, které se projevují při měření. Jsou jimi malé absorpční koeficienty, malá citlivost detektoru a malá zářivost zdroje. Daleká infračervená spektrometrie nachází svoje uplatnění v astronomii, kde se pomocí infračerveného záření pozoruje vesmír. Další uplatnění nachází v medicíně, kde byl prokázán pozitivní vliv FIR na revma a další onemocnění. Taktéž lze pomocí daleké infračervené spektrometrie pozorovat teplotní změny lidského těla, viz obrázek 7. [6]



Obrázek 7 – Teplotní změna cirkulující krve po masáži [6]

## 2.6.2 NIR spektrometrie

NIR spektrometrie umožňuje nahradit dražší a náročnější metody a postupy. Užívá se k určení chemického složení vstupního vzorku. Užití NIR spektrometrie ve výrobním procesu, kde slouží ke kontrole daného procesu, dovoluje zvýšit produkční rychlost a zachovat kvalitu výrobků. Na rozdíl od střední infračervené spektrometrie, která se používá k určování chemické struktury vzorku už několik desetiletí, je NIR spektrometrie relativně nová metoda. Průlom jako kontrolní metoda zaznamenala teprve

v 90. letech minulého století. Souviselo to se zavedením účinné matematické statistiky, která je nutná pro vyhodnocování NIR spekter. NIR spektrometrie nachází uplatnění například při tzv. chemickém mapování nebo při studiu polymorfních forem. [7]

NIR má mnoho výhod v porovnání s běžně používanými postupy.

- NIR spektrum lze zaznamenat za pár sekund.
- Je to nedestructivní metoda.
- Většinou nevyžaduje žádnou úpravu vzorku.
- Vzorky lze po měření znovu použít. [7]

NIR spektra mají přibližně 10 – 1000 krát nižší intenzitu než MIR spektra. Nižší absorpce záření u NIR spektrometrie má za následek, že záření proniká několik milimetrů do vzorku (mnohem více než u MIR) a tím pádem lze analyzovat složité nehomogenní vzorky například práškové směsi, tobolky, obalované tablety, a také je možné analýzu uskutečnit bez úpravy zkoumaného vzorku (ředění apod.). Z NIR spektra je možné určit mnoho parametrů, a to jak fyzikálních, tak chemických. Hlavní nevýhodou NIR spektrometrie je, že nelze naměřit málo zastoupené látky. Obvykle nelze změřit takové látky, které zastupují ve směsi méně jak 1%. Pomocí NIR lze analyzovat skoro všechny typy vzorků: silně absorbující látky, vzorky s nepravidelným a nerovným povrchem, emulze a roztoky. Důvodem k uplatnění NIR spektrometrie v průmyslu je snaha zvýšit kvalitu vyráběných produktů. Toho lze dosáhnout nepřetržitým pozorováním výrobních parametrů přímo při výrobě. Díky výhodám, které NIR nabízí, jako je měření na dálku nebo okamžité získání výsledků analýz, lze pomocí NIR spektrometrie výrobu nejen monitorovat, ale také ji řídit. [7]

## 3 Metody infračervené spektrometrie

### 3.1 Transmisní techniky

Infračervená spektrometrie se používá pro měření látek v pevném, kapalném a plynném stavu. K měření se hlavně využívají kyvety, které se vyrábějí z vhodných materiálů. Je nutné, aby materiál kyvety propouštěl infračervené záření. Nejčastější materiály kyvet užívaných při infračervené spektrometrii jsou bromid draselný (KBr) a chlorid sodný (NaCl), které propouští infračervené záření v široké oblasti. Avšak jejich velkou nevýhodou je, že jsou rozpustné ve vodě, alkoholech, kyselinách a dalších látkách. Proto se používají i další materiály. Například KRS-5 (směsný krystal jodidu a bromidu thallného) nebo ZnSe (selenid zinečnatý), tyto materiály jsou proti vodě, alkoholům, kyselinám a dalším látkám odolné. Nevýhoda KRS-5 je však ta, že tento materiál má vysoký index lomu a je toxický. Pro kyselé a vodné roztoky je vhodné použít chlorid stříbrný, ale musíme být opatrní, jelikož tento materiál je citlivý na světlo. Pro měření spekter se používají ještě další materiály, které jsou však propustné pouze v úzké oblasti. Například infrasil a polyetylen. [8]

#### 3.1.1 Vzorky v pevném skupenství

##### a) Technika suspenzí

Princip této metody je ten, že pevná látka, kterou chceme měřit, se suspenduje ve velmi viskózní suspendující látce. Probíhá měření infračerveného spektra kapilární vrstvy získané suspenze mezi okénky z optického materiálu. Běžně se jako suspendující látka užívá parafinový olej, takzvaný NUJOL. Ten však absorbuje infračervené záření v oblasti C-H vibrací. Abychom získali kompletní infračervené spektrum, je nutné kombinovat měření v nujolové suspenzi s měřením v halogenových suspenzích, které neabsorbují záření v C-H oblasti. [8]

##### b) Přímé transmisní techniky

Nejideálnější metodou pro získání infračervených absorpčních spekter je užití přímého měření spekter při průchodu. Je zde minimální příprava vzorků a získáváme kvalitní spektra. Bohužel tento způsob lze použít jen při měření samonosných filmů polymerů. [8]

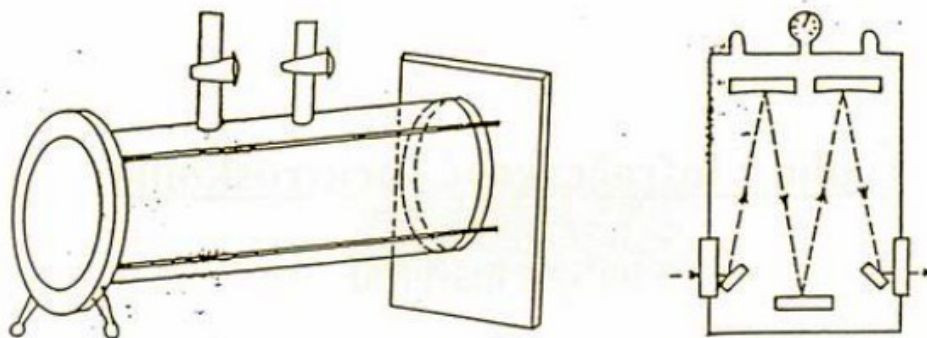
### c) Technika lisování tablet

Pro vytvoření lisovací tablety je třeba asi 0,5 hmotnostních procent vzorku (záleží na velikosti absorpance daného vzorku) homogenně promíchat s patřičným optickým materiálem například s bromidem draselným. Promísení se provádí v achátové misce nebo ve vibračním mlýnku. Dále se pomocí lisu a speciální formy za použití vysokého tlaku vylišuje samonosná tableta. Kvalita tablety je ovlivněna mnoha faktory. Například hodně faktorů je spojeno se samotnou výrobou tablety. Také je třeba si dát pozor na chemickou interakci optických materiálů se samotným vzorkem. [8]

### 3.1.2 Vzorky v plynném skupenství

Protože mají plyny malou hustotu, je nutné je měřit v relativně velkých vrstvách. Nejčastěji se k tomuto účelu používá kyveta o tloušťce 10 cm. Kyveta je tvořena skleněným válečkem, který má na koncích okénka z materiálu, který je schopen propouštět infračervené záření. Na skleněném válečku jsou umístěny dva plnicí otvory s kohouty. Ty jsou navrženy tak, aby se do kyvety dal nasávat plyn pod požadovaným tlakem. [8]

Pokud je potřeba měřit stopové koncentrace plynných složek, je třeba využít kyvetu s mnohonásobným průchodem paprsku. Kde dráha daného paprsku dosahuje délky až desítek metrů pomocí vhodně umístěné soustavy zrcadel. [8]

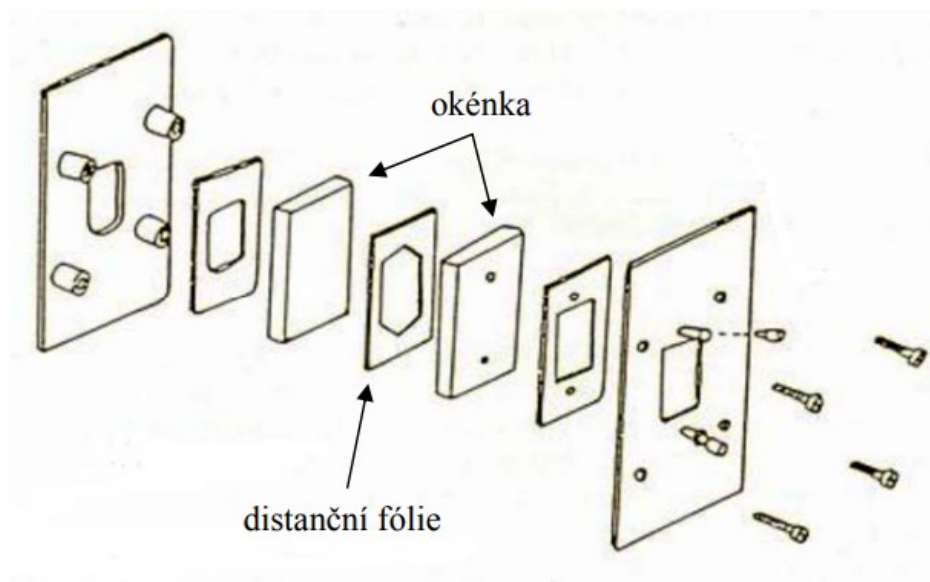


Obrázek 8 – Plynová kyveta (10 cm) a dlouhocestná plynová kyveta [8]



### 3.1.3 Vzorky v kapalném skupenství

Hodně často je třeba měřit infračervená spektra kapalných látek nebo látek v roztocích. Před samotným měřením je třeba látku rozpustit ve vhodně zvoleném rozpouštědle a nalít ji do kyvety. Kyveta je tvořena dvěma okénky z propustného materiálu. Jedno z okének má v sobě vyvrtané dva otvory, které slouží k plnění kyvety. Dále jsou okénka umístěna v kovovém držáku, ve kterém jsou taktéž vyvrtané plnicí otvory. Tloušťka kyvety je určena distanční fólií. Ta bývá většinou vyrobena z teflonu, hliníku nebo olova. U kapalin se volí tloušťka kyvety v rozmezí od 0,02 do 0,04 mm. U roztoků bývá tloušťka kyvety větší, volí se od 0,1 do 1 mm. Kyveta se plní tak, že jedním otvorem se nalévá roztok (kapalina) a druhým se vytěsňuje vzduch. Složení téhle kyvety je vyobrazeno na obrázku 9. [8]



**Obrázek 9 – Běžná kapalinová kyveta [8]**

Také se lze setkat se speciálními kyvetami. Existují kyvety o tloušťce pár mm až 1 cm, které jsou vhodné pro měření hodně zředěných roztoků. Při měření roztoků je velmi důležitá volba vhodného rozpouštědla. Každé rozpouštědlo totiž není propustné v celém spektru a má v určitých oblastech vlastní absorpční pásy. U jednopaprskových přístrojů lze tenhle problém vyřešit tak, že od získaného spektra odečteme spektrum čistého rozpouštědla. Když je ale absorpance rozpouštědla už příliš vysoká dopadá na detektor tak málo energie, že přístroj nedokáže správně spektrum zaznamenat. [8]

Při výběru rozpouštědla je nutné řídit se třemi základními požadavky:

- Je nutné, aby rozpouštědlo propouštělo infračervené záření v co nejširší oblasti IR spektra.
- Rozpouštědlo nesmí chemicky reagovat s látkou, která je v něm rozpuštěná.
- Rozpouštědlo musí být inertní vůči optickému materiálu, z kterého jsou vyrobená okénka. [8]

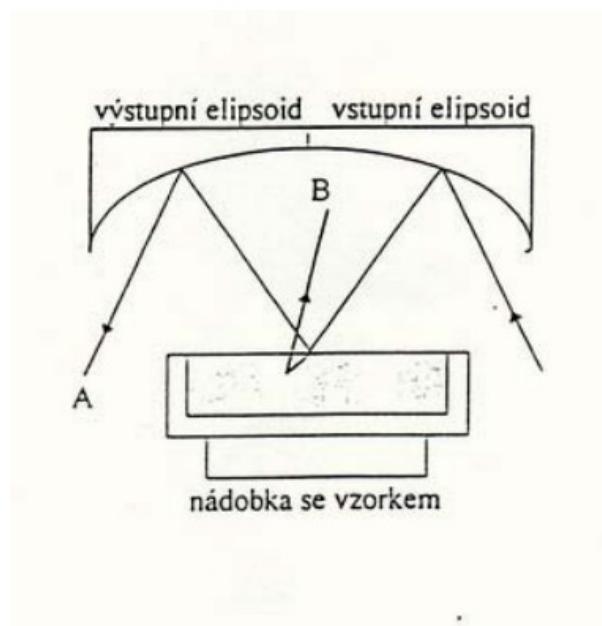
Jako rozpouštědlo se nejčastěji v praxi používá chloroform a sirouhlík. Z dalších lze ještě zmínit například aceton a cyklohexan. [8]

## 3.2 Reflexní techniky

Existuje mnoho reflexních technik v infračervené spektrometrii. Volba techniky závisí na tom, jaký vzorek chceme měřit. Můžeme se setkat s kapalným, hodně viskózním nebo pevným vzorkem. [8]

### 3.2.1 DRIFTS – Metoda difúzní reflexe

Metoda DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) je vhodná pro pevné vzorky, hlavně pro vzorky ve formě prášku. Pomocí této metody lze měřit spektrum vzorků bez potřeby jejich lisování do tablet nebo mletí, což ochrání vzorky před zničením. Je potřeba velmi malé množství daného vzorku, postačí například kousky laků. Vzorky lze analyzovat v matrici neabsorbujícího materiálu (ve většině případů KBr) nebo přímo. Část infračerveného záření se při kontaktu se vzorkem zrcadlově odrazí bez toho, aby došlo k absorpci (spekulární reflexe). Druhá část záření projde do vzorku a poté z něj zase vystoupí (difúzní reflexe). Difúzní složka záření se pomocí nástavců pro difúzní reflexi optimalizuje a reflexní složka se naopak utlumuje. Difúzní záření se sbírá pomocí optických součástí a je koncentrováno na detektoru, jelikož difúzní záření nese informaci o zkoumaném vzorku. Podíl difúzního záření se dá zvýšit rozmělněním vzorku v neabsorbujícím prostředí, tímto se prodlouží dráha záření uvnitř vzorku. [8]



**Obrázek 10 – Difúzní (B) a zrcadlová (A) složka záření [8]**

Faktory, které ovlivňují techniku DRIFTS jsou:

- **Koncentrace vzorku** – Pokud má vzorek velký index lomu a silnou koncentraci, tak je spekulární složka reflexe vysoká.
- **Homogenita vzorku** – Je důležité, aby byl vzorek homogenní.
- **Velikost částic** – Abychom získali kvalitní spektrum, je nezbytné získat jednotnou velikost částic nejlépe 10 – 20  $\mu m$ .
- **Index lomu vzorku** – Má vliv hlavně na příspěvek zrcadlové reflexe. [8]

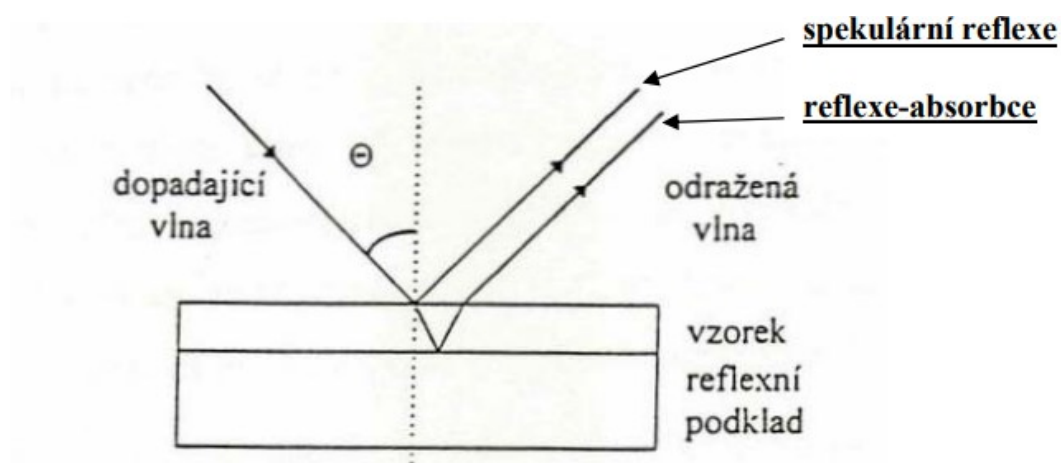
Nespornými výhodami DRIFTS jsou:

- Velká citlivost.
  - Minimální příprava vzorku.
  - Lze analyzovat různorodé povlaky a povrchy, například polymerní povlaky.
  - Lze analyzovat neprůhledné, slabě absorbující a skoro neodrazivé materiály.
- [8]

### 3.2.2 Metoda zrcadlového odrazu

Jedná se o novou metodu, při které není vzorek nijak poškozen. Funguje na principu zákona odrazu (úhel odrazu se rovná úhlu dopadu), přičemž odraz se odehrává na povrchu vzorku. Množství záření, které se odrazí je ovlivněné absorpčními vlastnosti, kvalitou povrchu a indexem lomu vzorku. Podle způsobu, jakým infračervené záření interaguje se vzorkem, se metoda zrcadlového odrazu dá rozdělit na dvě základní techniky měření. [8]

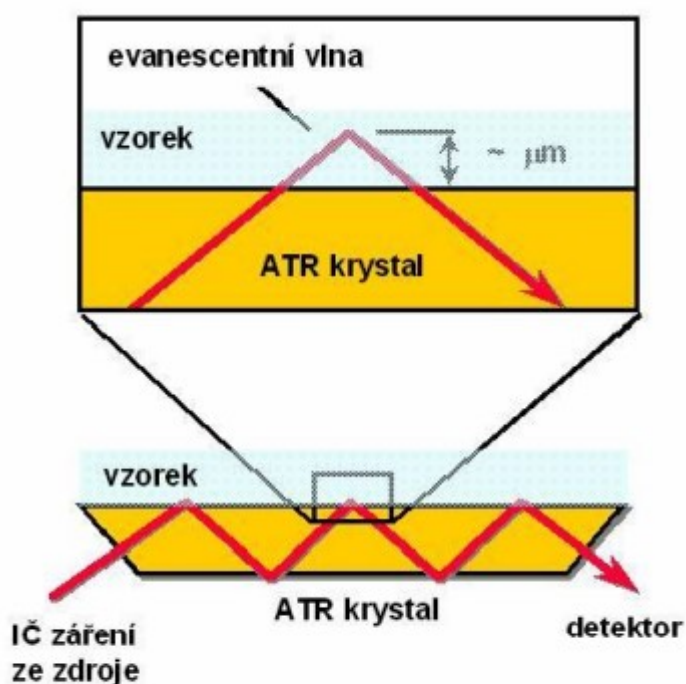
- První technika studuje reflexe na velkých površích. Například na vyleštěné keramice, polymerních vrstvách, gumách a polovodičích. Získaná spektra se mohou lišit od transmisních spekter. Abychom se přiblížili transmisnímu spektru je nutné na získaný spektakulárně-reflexní záznam použít Kramersovu-Kronigovu transformaci. Tuto transformaci ve většině případů sám aplikuje spektrometrický software. [8]
- Druhá technika studuje tenké filmy na zrcadlicích plochách. Příkladem těchto ploch jsou nátěry na kovových podložkách. Záření při této technice většinou projde povrchem vzorku, poté se odrazí od podložky, znovu projde povrchem vzorku a poté dopadne na detektor. Získá se reflexně-absorpční spektrum, které je totožné s transmisním spektrem. Ve většině případů dopadá paprsek infračerveného záření pod úhlem  $30^\circ$ , ale pokud chceme ovlivnit citlivost (čím větší bude úhel dopadu, tím větší částí vzorku musí záření projít) tak existuje příslušenství, které nám umožní změnit úhel dopadu. [8]



Obrázek 11 – Metoda zrcadlového odrazu u vzorku umístěném na reflexním podkladu [8]

### 3.2.3 ATR – Metoda zeslabené totální reflexe

Metoda zeslabené totální reflexe (ATR – Attenuated Total Reflection) je moderní metoda, jež je vhodná pro pasty, gely, viskózní a kapalně vzorky, polymerní vrstvy a práškové vzorky. Je založena na principu totální reflexe (jednoduché či vícenásobné) infračerveného záření na rozhraní měřicího krystalu a měřeného vzorku. Měřicí krystal má většinou lichoběžníkový tvar. Měřený vzorek se umísťuje na krystal a musí s ním být v dokonalém kontaktu, aby mohlo záření dostatečně proniknout do vzorku. Svazek paprsků, který se přivádí pomocí soustav zrcadel do krystalu, musí mít takový úhel dopadu na fázové rozhraní, aby vyhověl podmínce totální reflexe. Jestliže vzorek absorbuje záření o nějaké frekvenci, pak tato frekvence bude v totálně reflexním záření oslabena. Tímto se získané spektrum do určité míry podobá spektru získanému pomocí transmisní techniky. Záření proniká do vzorku jen velmi málo, řádově několik  $\mu\text{m}$  ale i tak získáme velmi kvalitní spektrum. Malá hloubka pronikání je naopak výhodou, pokud měříme silně absorbující vodní roztoky, jelikož nedochází k deformaci tvaru pásů vody a lze je tedy jednoduše odečítat. [5,8]



Obrázek 12 – ATR krystal [5]

Měření pomocí měřicí metody ATR jsou ovlivňována mnoha faktory například:

- **Hloubka průniku** – Ta je závislá na vlnové délce dopadajícího záření, úhlu dopadu, pod kterým záření dopadá a na indexech lomu ATR krystalu a vzorku.
- **Tvar ATR Krystalu** – Podle geometrie ATR krystalů je lze rozdělit na jednodrazné a víceodrazné.
- **Index lomu** – Je třeba splnit podmínku, aby došlo k totálnímu odrazu.
- **Vlnová délka záření** – Je nutné provádět ATR korekci, jelikož intenzity pásu v ATR spektru s rostoucím vlnočtem klesají.
- **Materiál ATR krystalu** – Důležité vlastnosti jsou rozsah propustnosti infračerveného záření, index lomu a chemické vlastnosti materiálu. Nejčastěji se za materiál krystalů volí ZnSe (selenid zinečnatý) nebo KRS-5 (směsný krystal jodidu a bromidu thallného).
- **Kontakt vzorku s krystalem** – Kontakt musí být co nejtěsnější, což je jednoduché splnit pro kapalné a plastické vzorky.
- **Úhel dopadu** – Úhel dopadu určuje, kolik odrazů se v krystalu uskuteční. Musí být dostatečně velký, aby došlo k totální reflexi. Také ovlivňuje hloubku průniku záření do vzorku. [8]

### 3.3 FTIR spektrometrie

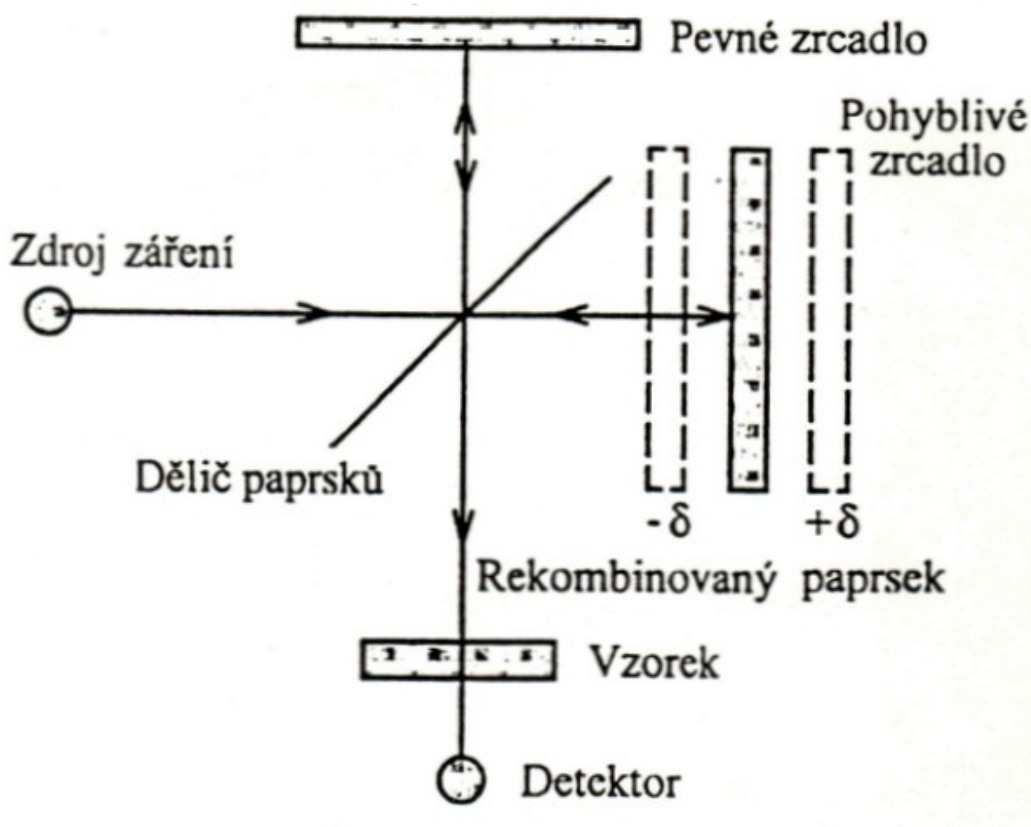
Disperzní infračervené spektrometry s mřížkovým monochromátorem jsou nedokonalé a mají mnoho omezení. [8]

Jejich hlavní nedostatky jsou:

- Těžké měření hodně absorbujících vzorků.
- Pomocí těchto spektrometrů nejde získat požadované rozlišení v širokém rozsahu vlnočtů.
- Mají nízký poměr signálu k šumu.
- Získávání spekter je časově hodně náročné. [8]

U infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR) dochází k tomu, že se interferometricky získaný signál převádí na infračervené spektrum pomocí matematické operace – Fourierovy transformace. Hlavním prvkem mnoha FTIR

spektrometrů je Michelsonův interferometr. U Michelsonova interferometru záření ze zdroje dopadá na polopropustný dělič paprsků, ten půlku záření odrazí k pevnému zrcadlu a druhou půlku propustí k pohyblivému zrcadlu. Obě zrcadla jsou k sobě kolmá a paprsky, které se od nich odrazí, se na děliči paprsků odčítají nebo sčítají. To záleží na poloze pohyblivého zrcadla. Podle toho jak se mění optický dráhový rozdíl obou paprsků, tak signál, který dopadá na detektor generuje interferogram. [8]



Obrázek 13 – Schéma Michelsonova interferometru [8]

Hlavní výhody FTIR spektrometrů jsou:

- Vysoká rychlost záznamu.
- Můžeme měřit ve velkém vlnočtovém rozsahu.
- Vysoká světelnost.
- Vysoká rozlišovací schopnost. [8]

## 4 Správný odběr olejů a měření na infračerveném spektrometru

### 4.1 Správný odběr olejů

Před samotnou analýzou olejů pomocí infračerveného spektrometru je důležité vzorek správně odebrat. Je nutné, aby vzorek reprezentoval průměrnou strukturu maziva ve stroji. Je tedy vhodné, aby vzorky odebírala stále ta stejná osoba. Tím se dá do značné míry odstranit chyba způsobená lidským faktorem, popřípadě je třeba, aby byl vypracován pracovní postup a aby byla dodržována jednotná metodika pro odběr. Pár základních postupů pro odebírání vzorků je zakotveno v ČSN normách. Obecně platí, že vzorky olejů se odebírají do vzorkovnic o objemu 300 ml. Následně je vzorek popsán a předá se k rozboru. [9]

Stroj nebo zařízení, z kterého chceme odebírat vzorek, musí být alespoň dvacet minut v provozu z důvodu zahřátí oleje na provozní teplotu a dostatečnému promísení. Pak je nutné odpustit přibližně 500 ml oleje do čisté nádoby a nalít jej zpět do stroje. Tímto jsme propláchli odběrné zařízení. Nyní můžeme odebrat přibližně 200 – 250 ml oleje. Dále se odebraný vzorek označí a předá ke zkoušce. [9]

Důležité jsou tedy tyto faktory:

- Místo odběru.
- Okamžik odběru.
- Způsob odběru.
- Interval odběru.
- Uložení vzorku. [9]

Jako příklad lze uvést heslovitě uvedenou metodiku pro odběr motorového oleje, která ale platí i všeobecně. [9]

1. Olej je nutné odebírat při provozní teplotě motoru (minimálně 65 °C) a nejvýše patnáct minut po zastavení motoru.
2. Vzorky se odebírají pomocí přípravků pro odběr pořád stejným způsobem.



3. Vzorek se musí odebrat dříve, než se do olejové nádrže nalije nový olej.
4. Při samotném odběru a to i po něm je nepřípustné, aby byl vzorek kontaminovaný nežádoucími příměsi. Je nutné zajistit, jak čistotu vzorkovnice do které se vzorek odebírá, tak i čistotu přípravku pro odběr.
5. Vzorkovnice nesmí být mokrá nebo špinavá a hned po odběru vzorku se musí okamžitě uzavřít a označit štítkem.
6. Je nutné zapsat všechny potřebné údaje do knihy vzorků pod dané číslo vzorku. S tímto není vhodné otálet a je třeba to udělat neprodleně po odběru. [9]

Všechny vzorkovnice se musí označit těmito údaji:

- Osoba, která odebírala.
- Datum, kdy byl vzorek odebrán.
- Druh odebraného maziva.
- Mazané místo.
- Název a číslo stroje, z kterého byl vzorek odebrán.
- Požadované rozbor vzorku. [9]

## **4.2 Postup měření na infračerveném spektrometru**

Měření v tribodiagnostické laboratoři VŠB-TU Ostrava se provádí pomocí infračerveného spektrometru Nicolet Impact 410. Data se naměří pomocí spektrometru a pak jsou převáděná do PC kde se pomocí programu OMNIC vyhodnocují. Pro smysluplné měření je nutné porovnávat naměřená spektra se spektrem referenčního vzorku. Pomocí tohoto porovnávání se dá určit úbytek nebo přírůstek různých složek vzorku.

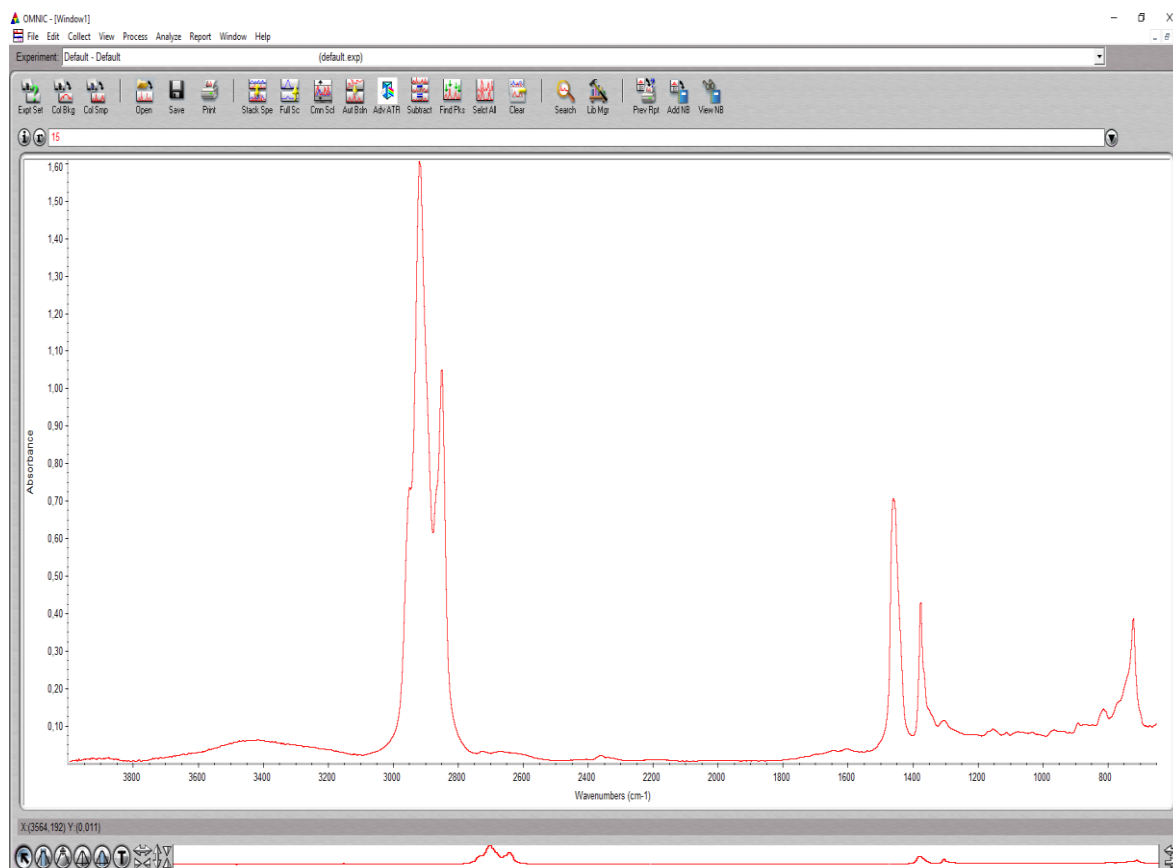


**Obrázek 14 – Nicolet Impact 410**

**Postup měření pomoci infračerveného spektrometru:**

- Spustí se program OMNIC.
- Nyní je možné vložit čistý ATR krystal, před měřením vzorku se musí změřit pozadí (background), což se provádí v programu OMNIC. Přístroj si pozadí automaticky uloží, takže není třeba si jej zobrazovat. Pozadí je třeba pravidelně měřit, hlavně pokud se nám mění podmínky v laboratoři jako je teplota a vlhkost. Jelikož spektrometr je velmi citlivý na tyto faktory.
- Nyní lze na ATR krystal nanést vzorek oleje. Olej musí být dobře homogenizovaný. Stačí nanést pouze tenkou vrstvu oleje (paprsek proniká do malé tloušťky vzorku), ale je nutné, aby byl vzorek na celé ploše ATR krystalu.
- Pomocí programu OMNIC se změří spektrum vzorku. Měření trvá přibližně jednu minutu. Toto spektrum si zobrazíme a přidáme do okna. Nyní lze spektrum uložit, pod jakýmkoliv názvem a na jakékoliv místo v počítači uznáme za vhodné.

- Nyní se musí očistit ATR krystal. Krystal se čistí technickým benzínem a suší se velmi jemným papírovým kapesníkem. Je vhodné čistit krystal v jiné místnosti než kde je umístěný infračervený spektrometr, jelikož páry benzínu by mohly ovlivnit spektra dalších měřených vzorků.
- Nyní lze zkontrolovat čistotu ATR krystalu měřením bez vzorku. Pokud spektrometr vyhodnotí přibližně nulovou absorbanci, tak je krystal správně vyčištěn.



**Obrázek 15 – Uživatelské rozhraní programu OMNIC s naměřeným spektrem**

Program OMNIC disponuje funkcí oil analyzátor, ta umožňuje určit množství různých složek ve vzorku. Pro použití téhle funkce je třeba postupem uvedeným výše změřit jak zkoumaný vzorek, tak referenční vzorek daného oleje. Jako reference v oil analyzátoru se vybere referenční spektrum, které bylo změřeno. Dále se musí vložit spektrum zkoumaného vzorku. Porovnají se výšky, šířky a obsahy pásů obou spekter v různých oblastech.

Pomocí oil analyzátoru lze určit množství oxidačních, nitrčních a sulfatačních produktů. Dále lze určit množství vody, glykolu a antioxidantů.

Složka	Obsah	Jednotka
Oxidační prod.	0.00	Až.1mm
Nitrační prod.	0.00	Až.1mm
Sulfatační prod.	0.24	Až.1mm
Glykol	0.0	hm.%
Glykol_pom	0.0	hm.%
Voda	0.5	hm.%
Voda_pom	0.7	hm.%
Antioxidant	100.0	%

Vzorek  
1- KF 250/1400 10\_2018-01

OK

Uložit spektrum

### Obrázek 16 – Příklad výsledku analýzy pomocí oil analyzátoru

## 5 Provádění analýzy olejů

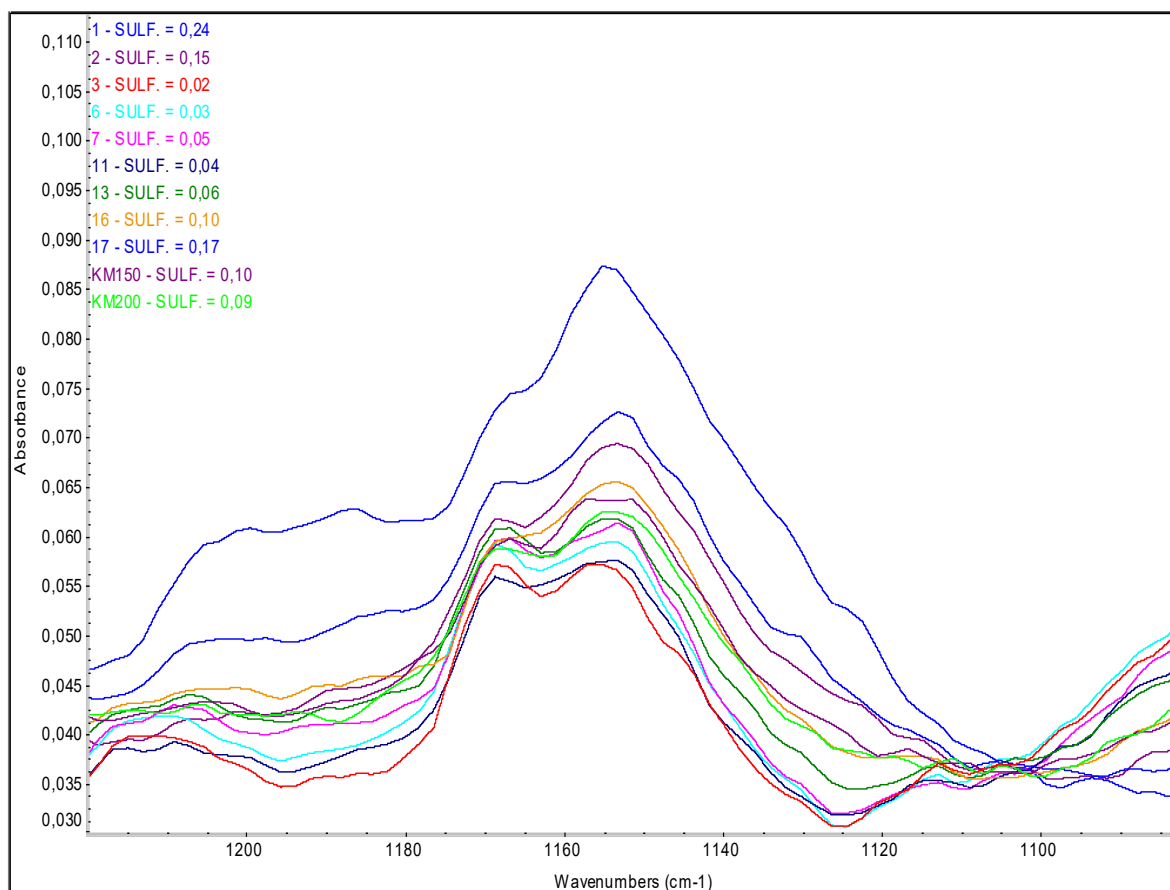
Výsledky analýzy olejů pomocí oil analyzátoru nejsou pokaždé správné a v některých případech nastávají velké nepřesnosti při kvantitativní analýze olejů. Pomocí infračervené spektrometrie nelze dosahovat lepších výsledků než pomocí primárních metod, ale lze dosahovat lepších výsledků, než nám dává oil analyzátor. Provádění analýzy olejů byly zaměřené na sulfatační produkt a na obsah vody v olejích.

### 5.1 Sulfatační produkt

Tak jako oxidační a nitrační, tak i sulfatační produkt je důležitým parametrem, na který je třeba dávat pozor při analýze olejů. Všechny tyto parametry charakterizují postupnou degradaci olejů a ve většině tribodiagnostických laboratoří se měří pomocí infračervené spektrometrie.

V tribodiagnostické laboratoři VŠB-TU Ostrava se sulfatační produkt analyzuje infračervenou spektrometrií a vyhodnocuje se pomocí funkce programu OMNIC, oil analyzátoru. U vybraných vzorků minerálních olejů z praxe, které byly poskytnuty tribodiagnostickou laboratoří VŠB-TU Ostrava, se zvýšeným sulfatačním produktem byly porovnávány hodnoty z oil analyzátoru s hodnotami získanými z infračervených spekter.

Pro hledání závislosti mezi hodnotami sulfatačního produktu z oil analyzátoru a obsahy, výškami infračervených spekter byl zvolen vlnočtový rozsah od 1180 po 1120  $\text{cm}^{-1}$ . Výška špiček byla měřená na vlnočtu 1155  $\text{cm}^{-1}$ .



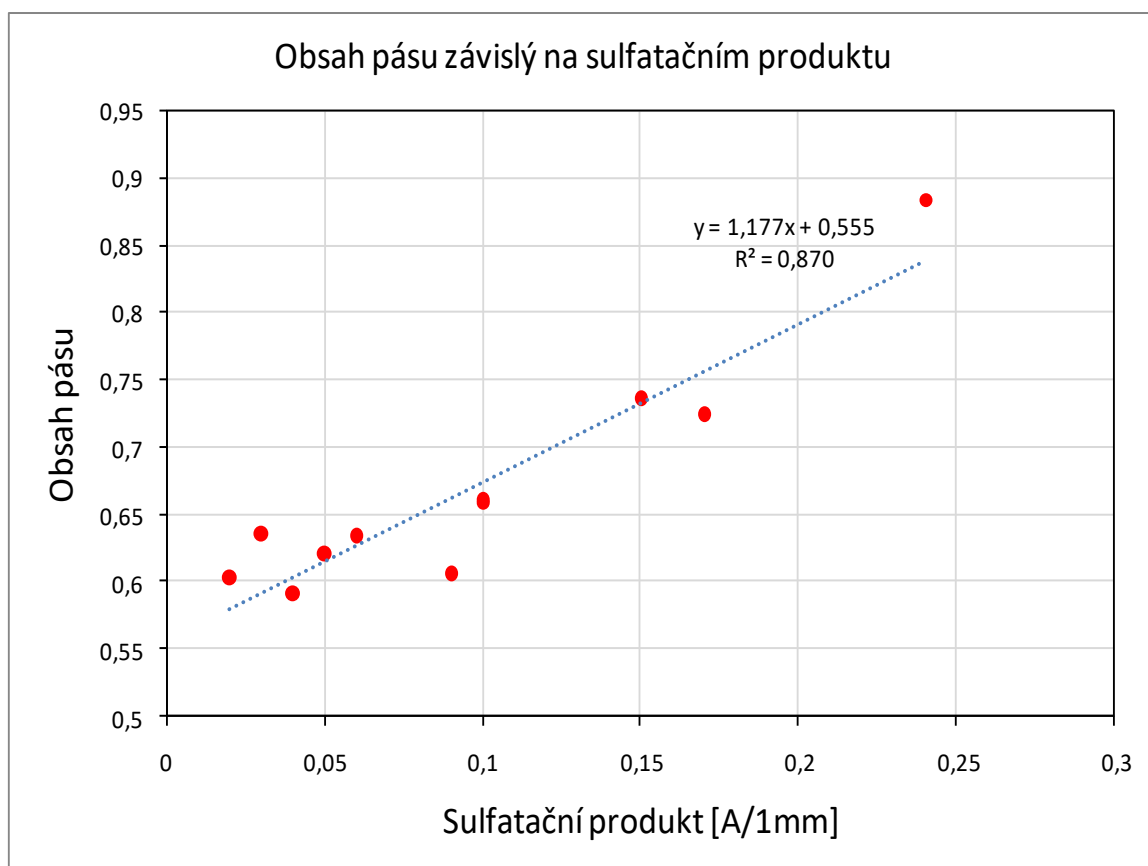
**Obrázek 17 – Spektra vybraných vzorků olejů, sulfatační produkt, vlnočtový rozsah 1180 – 1120  $\text{cm}^{-1}$**

**Tabulka 2 – Obsahy a výšky spekter v rozsahu 1180 – 1120  $\text{cm}^{-1}$ , sulfatační produkt**

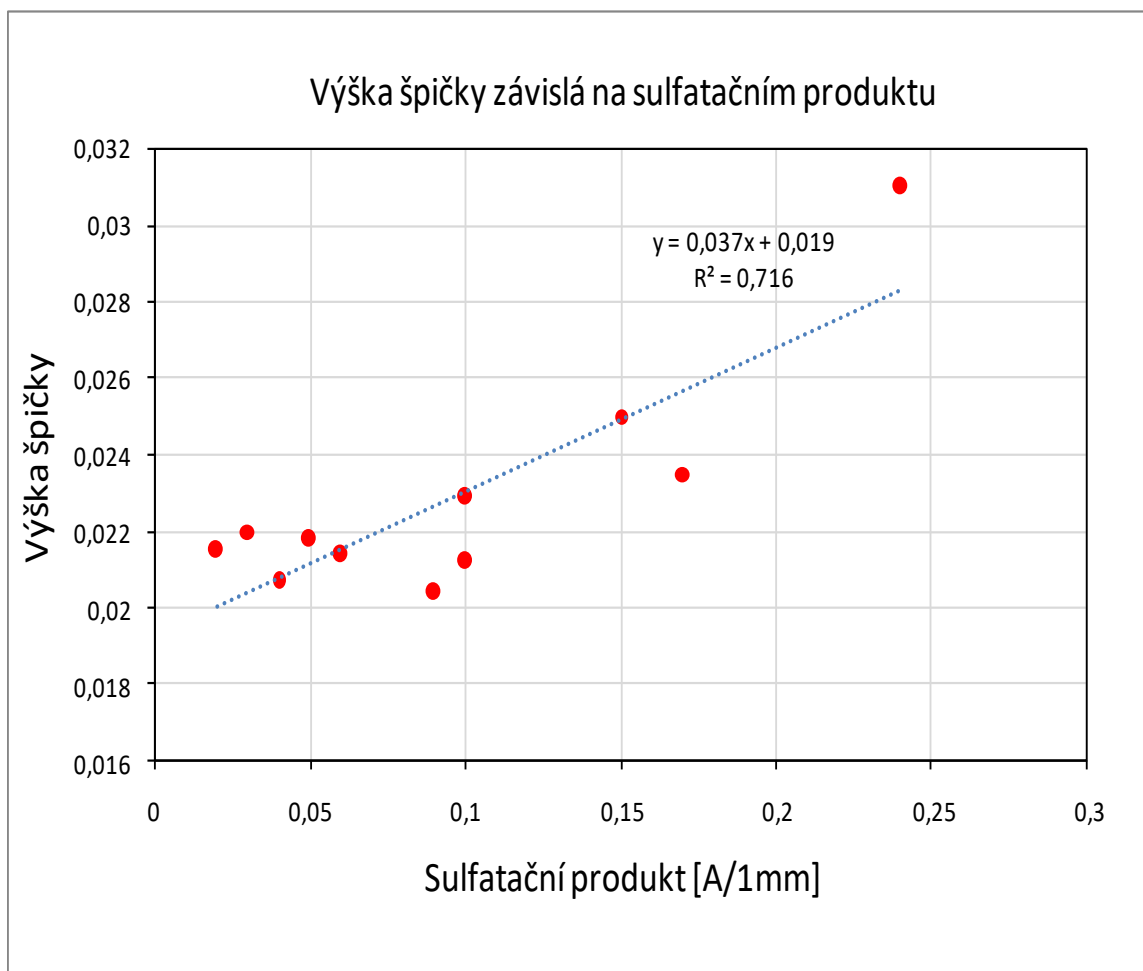
Vzorek	Sulfatační produkt [A/1mm]	Obsah	Výška na vlnočtu 1155 $\text{cm}^{-1}$
1	0,24	0,884	0,031
2	0,15	0,735	0,025
3	0,02	0,6028	0,0215
6	0,03	0,635	0,022
7	0,05	0,6205	0,0218
11	0,04	0,5907	0,0207

Vzorek	Sulfatační produkt [A/1mm]	Obsah	Výška na vlnočtu 1155 cm <sup>-1</sup>
13	0,06	0,6334	0,0214
16	0,1	0,6599	0,0229
17	0,17	0,7232	0,0235
KM150	0,1	0,6591	0,0212
KM200	0,09	0,6049	0,0204

Absorbance sulfatačního produktu byla porovnávána s obsahem a výškou špičky infračerveného spektra ve zvoleném vlnočtovém rozsahu pomocí grafů.



**Obrázek 18 – Obsah pásu závislý na sulfatačním produktu, vlnočtový rozsah 1180 – 1120 cm<sup>-1</sup>**



**Obrázek 19 – Výška špičky závislá na sulfatačním produktu, vlnočtový rozsah 1180 – 1120  $cm^{-1}$**

Hodnota spolehlivosti  $R^2$  při sledování závislosti výšky špičky na sulfatačním produktu nabývá hodnoty  $R^2 = 0,716$ , u závislosti obsahu pásu na sulfatačním produktu nabývá hodnoty  $R^2 = 0,870$ . Ideální by bylo mít hodnoty spolehlivosti větší než 0,9. Těhle hodnoty by mohlo být dosaženo přidáním dalších vzorků. Bohužel, další oleje vhodné pro toto měření nebyly k dispozici. Cílem tohoto měření bylo sledovat chování vlnočtového pásu, na kterém se projevuje sulfatační produkt v olejích. Bohužel, tribodiagnostická laboratoř VŠB-TU Ostrava nemá přesnější metodu pro měření sulfatačního produktu než je oil analyzátor. Nešlo tedy výšky a obsahy infračervených spekter porovnávat s jinými hodnotami.



## 5.2 Obsah vody

Obsah vody je jeden ze základních parametrů, které se u olejů analyzují. Provádí se ve dvou krocích. Prvně se dělá kvalitativní zkouška pro zjištění, zda vzorek vůbec zvýšenou koncentraci vody obsahuje. Metody pro kvalitativní analýzu jsou jednoduché, například se zahřeje pár kapek oleje na rozpálené kovové ploše a podle výskytu bublinek a prskavého zvuku se pozná, zda vzorek vodu obsahuje. Tato metoda se jmenuje prskací zkouška. Teprve když potvrdíme kvalitativní analýzou, že vzorek zvýšenou koncentraci vody obsahuje, přistoupí se ke kvantitativnímu zjišťování obsahu vody. Pro tribodiagnostické účely jsou nejvhodnější dvě metody a to coulometrická metoda a Fischerova titrační metoda. [9, 12]

Výskyt vody v olejích je nežádoucí, protože podporuje vznik těchto jevů:

- růst viskozity oleje
- vypadávání aditiv
- napěnění olejů
- produkci kalů
- korozi
- klesání oxidační stability olejů
- vznikání emulze [9, 12]

Vlhkost a voda jsou v mazivu vždy nežádoucí a znehodnocují mazivo. Ale zabránit výskytu stopového množství zkondenzované vody v olejích je skoro nereálné a často je přítomná. Mezní obsah vody v olejích je podle všeobecně přijímaného názoru maximálně 0,2 hm. %. [9, 12]

### Metody pro analýzu obsahu vody v olejích

Kvalitativní analýzu obsahu vody v olejích lze provádět pomocí prskací zkoušky nebo pomocí vizuální zkoušky. Pro kvantitativní analýzu obsahu vody v olejích lze použít coulometrickou analýzu dle Karla Fischera. Další metoda, která ale nedosahuje takové přesnosti jako coulometrická analýza, je destilační zkouška. [9, 12]

- Prskací zkouška – Pečlivě homogenizovaný olej se natáhne stříkačkou, poté se 2 až 3 kapky nakápnou na zkušební kovovou podložku, jež je zahřátá

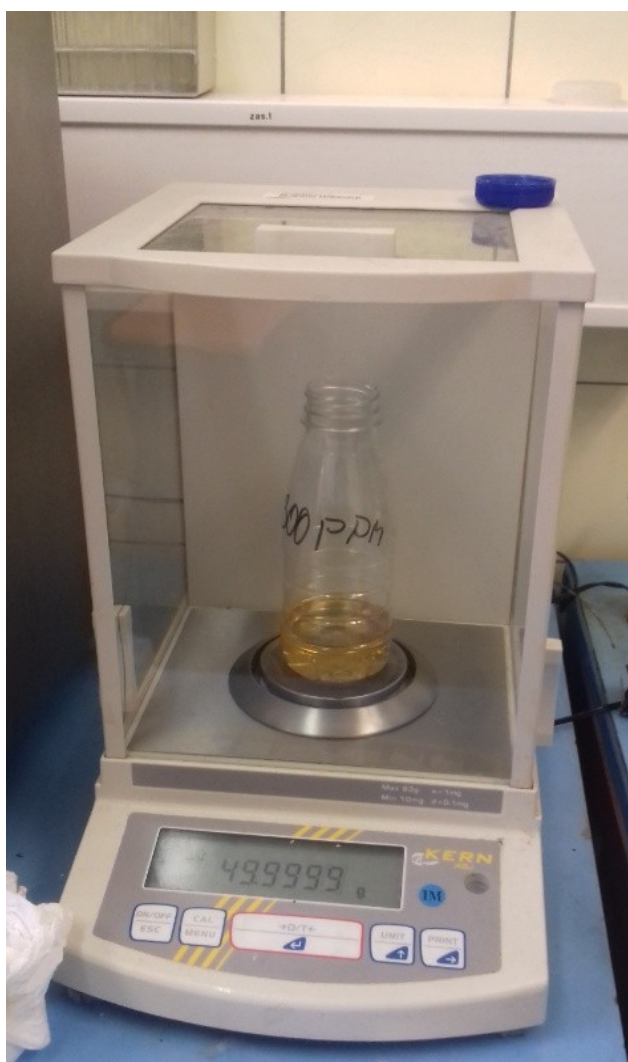
na teplotu přibližně 180°C. V případě, že vzorek neobsahuje žádnou vodu, zůstává stejnorodý. Při obsahu vody 0,2 hm. % vznikají ve vzorku drobné bubliny po dobu přibližně tří vteřin, při obsahu 0,1 hm. % po dobu 1 – 2 vteřin. Spodní hranice koncentrace vody, při které lze pomocí prskací zkoušky zjistit, zda vzorek obsahuje vodu, je 0,02 hm. %. [9, 12]

- Vizualní zkouška – Zkouška funguje na principu vizuálního posouzení správně homogenizovaného vzorku oleje. Jestliže je vzorek bez oleje, tak bude čirý. Když bude v oleji obsažena voda, tak se vzorek zakalí. Nevýhoda této metody je, že vyžaduje značné zkušenosti pracovníka, jelikož posouzení je zcela subjektivní. Zkouška má ale také výhody a to je její jednoduchost. Lze ji také aplikovat přímo v provozu pro orientační posouzení koncentrace vody ve vzorku. [9, 12]
- Destilační zkouška – Destilační zkouška umožňuje kvantitativní měření obsahu vody ve vzorku, přičemž spodní hranice měřitelnosti je 0,02 %. Destilační zkouška nedosahuje takové přesnosti jako coulometrická analýza dle Karla Fischera. [9, 12]
- Coulometrická metoda – Je velmi přesná metoda ke zjišťování i stopových koncentrací vody. Metoda byla vypracována K. Fischerem. V titrační nádobě se díky průchodu elektrického proudu uvolňuje jód a ten dále reaguje s vodou. Jednomu molu vody odpovídá jeden mol jódu a jód je závislý na elektrickém náboji. Konec reakce poznáme podle toho, že je indikovaná koncentrace přebytečného jódu v nádobě. [9, 12]



**Obrázek 20 – Coulometr v laboratoři VŠB-TU Ostrava**

Primární metoda určování obsahu vody v olejích užívaná v tribodiagnostické laboratoři VŠB-TU Ostrava je coulometrická analýza dle Karla Fischera. Tato metoda poskytuje kvalitní a přesné výsledky, ale je časově náročná. Druhá používaná metoda je užití oil analyzátoru. Tato metoda je rychlejší, ale neposkytuje dostatečně přesné výsledky. Pro analýzu obsahu vody byly prvně vybrány použité minerální oleje z praxe. Posléze bylo rozhodnuto, že se zkusí kalibrační standardy vytvořit pomocí nových hydraulických a motorových olejů, do kterých bude uměle navážená destilovaná voda o zvolených koncentracích. Přesnost navážení vody byla zkontrolována měřením na coulometru.



**Obrázek 21 – Navažování vody do oleje PARAMO OT HP3**

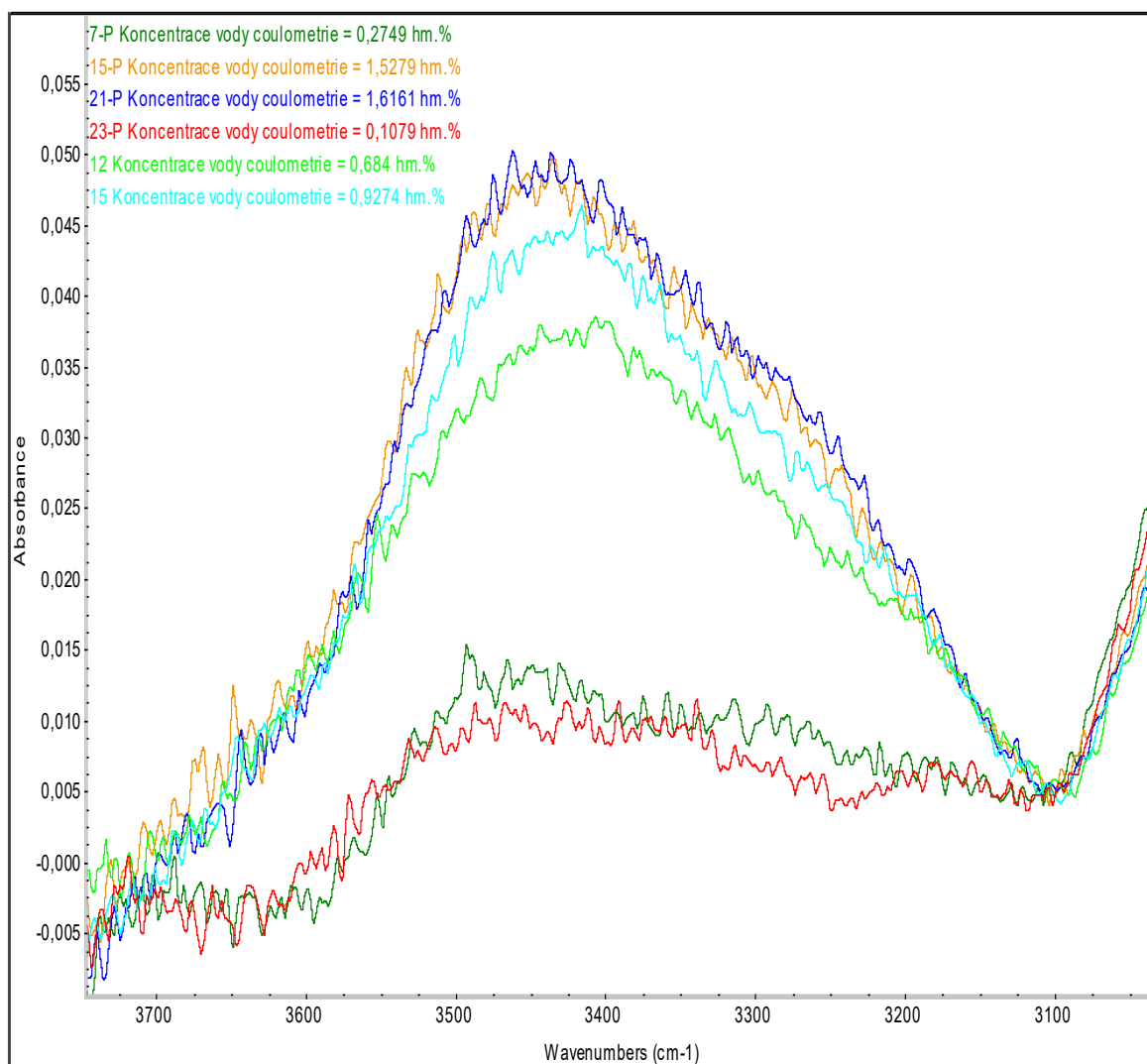
### 5.2.1 Oleje z praxe

U vybraných vzorků minerálních olejů z praxe byla hledaná závislost mezi obsahem vody, který byl změřený pomocí coulometru, a obsahy, výškami infračervených spekter ve zvoleném vlnočtu. Nejdříve byl zvolen vlnočtový rozsah  $3783 - 3097 \text{ cm}^{-1}$ . Potom se ale přešlo na vlnočtový rozsah  $3600 - 3151 \text{ cm}^{-1}$ , protože v tomto rozsahu se dosahovalo lepších hodnot spolehlivosti  $R^2$ . Taky se analyzovala koncentrace vody pomocí oil analyzátoru, abychom výsledky z této metody mohly porovnat s hodnotami změřenými coulometrem.

**Tabulka 3 – Obsahy a výšky spekter v rozsahu  $3600 - 3151 \text{ cm}^{-1}$ , obsah vody, oleje z praxe**

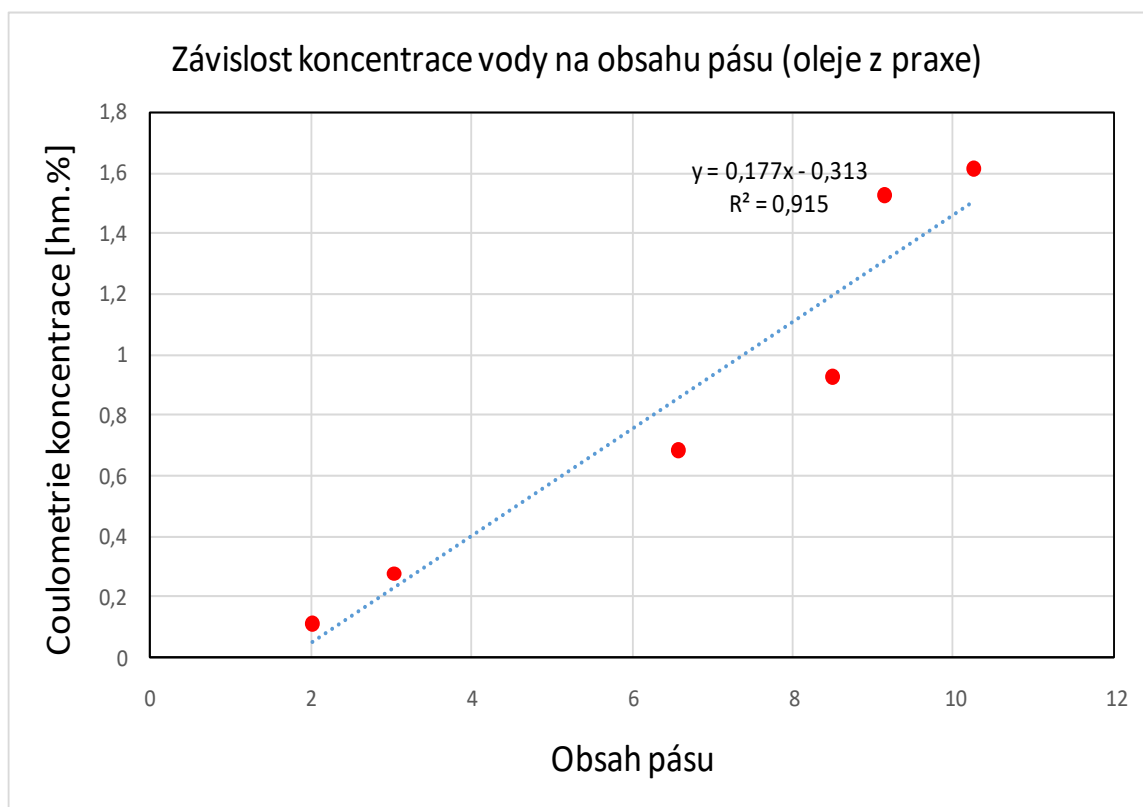
Vzorek	Obsah	Výška na vlnočtu 3480 $\text{cm}^{-1}$	Obsah vody coulometrie [hm. %]	Obsah vody, oil analyzátor [hm. %]
7-P	3,048	0,014	0,2749	1,8
15-P	9,138	0,031	1,5279	4,1
21-P	10,255	0,035	1,6161	4,3
23-P	2,026	0,009	0,1079	1,2
12	6,584	0,021	0,684	3,2
15	8,492	0,028	0,9274	3,8

Jak lze vidět, koncentrace vody naměřené pomocí oil analyzátoru jsou mnohem vyšší než koncentrace měřené pomocí coulometrické metody. Pro hledání závislosti mezi obsahem vody a hodnotami ve spektrech získaných pomocí infračervené spektrometrie byl vybrán vlnočtový rozsah od  $3600$  po  $3151 \text{ cm}^{-1}$ .

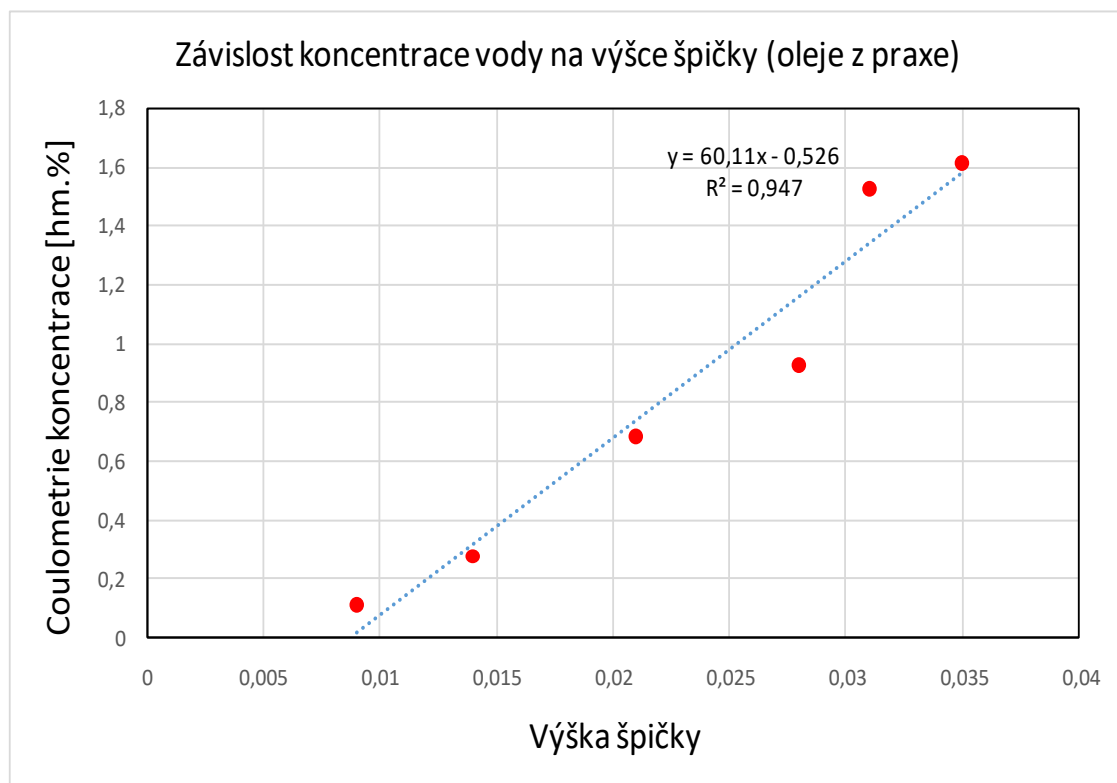


**Obrázek 22 – Spektra vybraných vzorků olejů pro kalibraci vody, oleje z praxe, vlnočtový rozsah 3600 – 3151  $cm^{-1}$**

Koncentrace vody získaná coulometrickou metodou byla porovnávána s obsahem a výškou špičky infračerveného spektra na zvoleném vlnočtovém rozsahu pomocí grafů.



**Obrázek 23 – Závislost koncentrace vody na obsahu pásu, vlnočtový rozsah 3600 – 3151  $cm^{-1}$ , oleje z praxe**



**Obrázek 24 – Závislost koncentrace vody na výšce špičky, vlnočtový rozsah 3600 – 3151  $cm^{-1}$ , oleje z praxe**

Hodnota spolehlivosti  $R^2$  při sledování závislosti koncentrace vody na obsahu pásu nabývá hodnoty  $R^2 = 0,915$ . Závislost koncentrace vody na výšce špičky nabývá hodnoty  $R^2 = 0,947$ . To už jsou docela dobré hodnoty pro kalibraci, ale těžko říct, zda lze těmto naměřeným hodnotám věřit, jelikož takhle vysoké koncentrace vody jaké byly naměřené pomocí coulometru jsou již pro oleje příliš vysoké. Coulometr a spektrometr při takhle vysokých koncentracích vody v olejích již neměří dostatečně přesně, z důvodu velmi náročné homogenizace vzorku a lze tedy těžko říct, jaká je skutečná koncentrace vody v analyzovaných vzorcích. Z důvodu malého množství vhodných olejů pro analýzu se přešlo na umělé vytváření vzorků pomocí navažování vody.

Dále byla snaha najít závislost mezi koncentrací vody a hodnotami ve spektrech v sekundárním absorpčním pásu vody, který se pohybuje kolem vlnočtu  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Pro hledání závislosti byl zvolen vlnočtový rozsah  $1616 - 1590\text{ cm}^{-1}$ . Bohužel, v oblasti sekundární absorpce nebyla nalezena závislost mezi koncentrací vody a hodnotami získanými z FTIR spekter. Ve zkoumaných olejích se nacházely nitrační sloučeniny, které se také projevují kolem vlnočtu  $1600\text{ cm}^{-1}$ , ty pravděpodobně ovlivnily sekundární pás vody a znehodnotily analýzu na téhle části spektra.

### 5.2.2 Hydraulický olej PARAMO OT-HP3

PARAMO OT-HP3 je hydraulický olej, který obsahuje přísady proti pění, korozi, oxidaci a také má protioděrové vlastnosti. Tento olej lze použít do hydraulických mechanismů dopravních strojů, například do autobusů. [10]

**Tabulka 4 – Základní vlastnosti oleje PARAMO OT-HP3 [11]**

Vlastnost	Hodnota
Kinematická viskozita ( $40^{\circ}\text{C}$ ) [ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	33.29
Hustota při teplotě $15^{\circ}\text{C}$ [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	866
Bod vzplanutí v otevřeném kelímku [ $^{\circ}\text{C}$ ]	202
Bod tuhnutí [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-36

Bylo připraveno několik vzorků o různých koncentracích vody od 0,0181 hm. % do 0,2750 hm. %. Koncentrace vzorků byla ověřována pomocí coulometru a tato hodnota

pak byla použita pro porovnávání s infračervenými spektry. Pouze vzorky o koncentraci 0,2; 0,225; 0,25 a 0,275 hm. % již nebyly ověřeny na coulometru a koncentrace, které jsou u nich uvedené, jsou jen vypočítané.

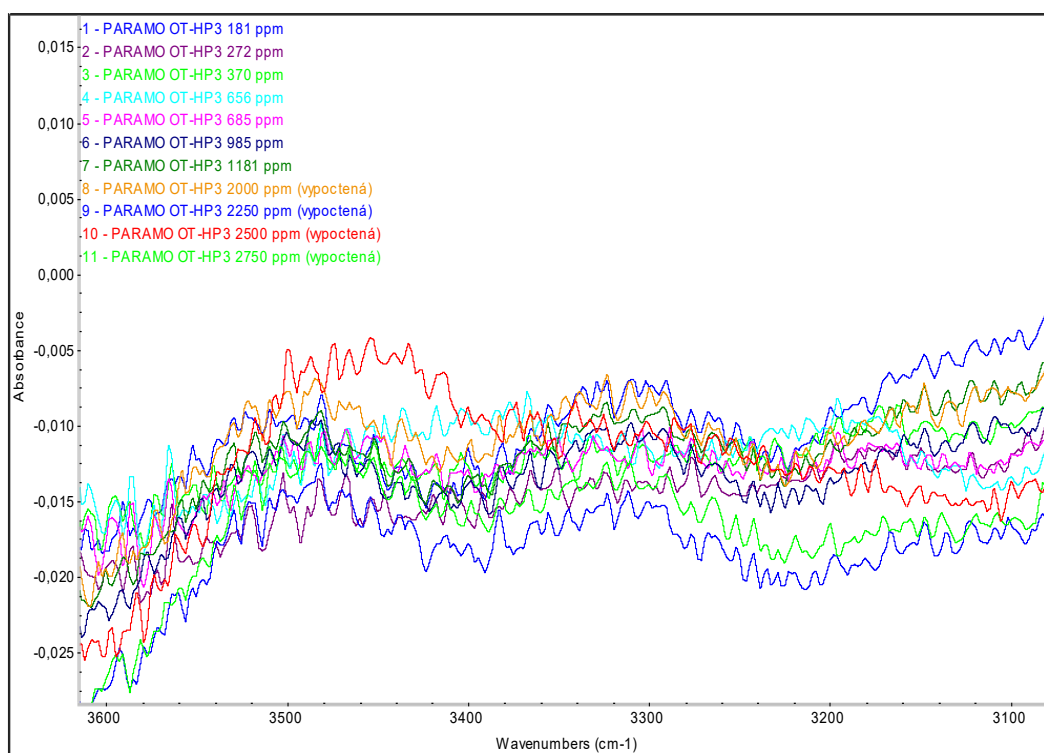
**Tabulka 5 – Obsahy a výšky spekter v rozsahu 3600 – 3151 cm<sup>-1</sup>, obsah vody, hydraulický olej PARAMO OT-HP3**

Vzorek	Obsah	Výška na vlnočtu 3480 cm <sup>-1</sup>	Obsah vody coulometrie nebo vypočtená [hm. %]	Obsah vody, oil analýzátor [hm. %]
1 – PARAMO OT-HP3 181 ppm	0,603	0,007	0,0181	-
2 – PARAMO OT-HP3 272 ppm	0,288	0,004	0,0272	0,2
3 – PARAMO OT-HP3 370 ppm	0,5275	0,0054	0,037	0,3
4 – PARAMO OT-HP3 656 ppm	1,432	0,007	0,0656	0,8
5 – PARAMO OT-HP3 685 ppm	1,121	0,006	0,0685	0,2
6 – PARAMO OT-HP3 985 ppm	1,421	0,0096	0,0985	0,9
7 – PARAMO OT-HP3 1181 ppm	0,8393	0,0076	0,1181	0,6
8 – PARAMO OT-HP3 2000 ppm (vypočtená)	1,512	0,01	0,2	0,8



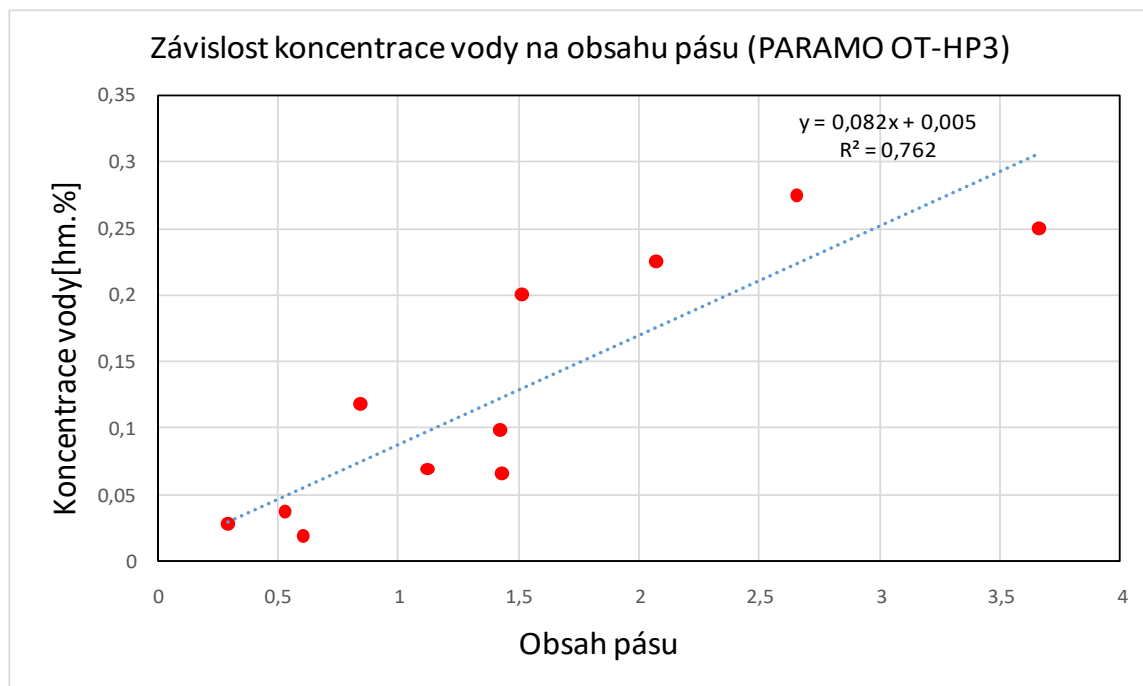
Vzorek	Obsah	Výška na vlnočtu 3480 $\text{cm}^{-1}$	Obsah vody coulometrie nebo vypočtená [hm. %]	Obsah vody, oil analyzátor [hm. %]
9 – PARAMO OT-HP3 2250 ppm (vypočtená)	2,072	0,013	0,225	0,8
10 – PARAMO OT-HP3 2500 ppm (vypočtená)	3,668	0,014	0,25	1,1
11 – PARAMO OT-HP3 2750 ppm (vypočtená)	2,657	0,013	0,275	1,3

Pro hledání závislosti obsahu vody na hodnotách z infračervených spekter byl zvolen vlnočtový rozsah  $3600 - 3151 \text{ cm}^{-1}$ . Obsah vody byl navíc také měřen pomocí oil analyzátoru.

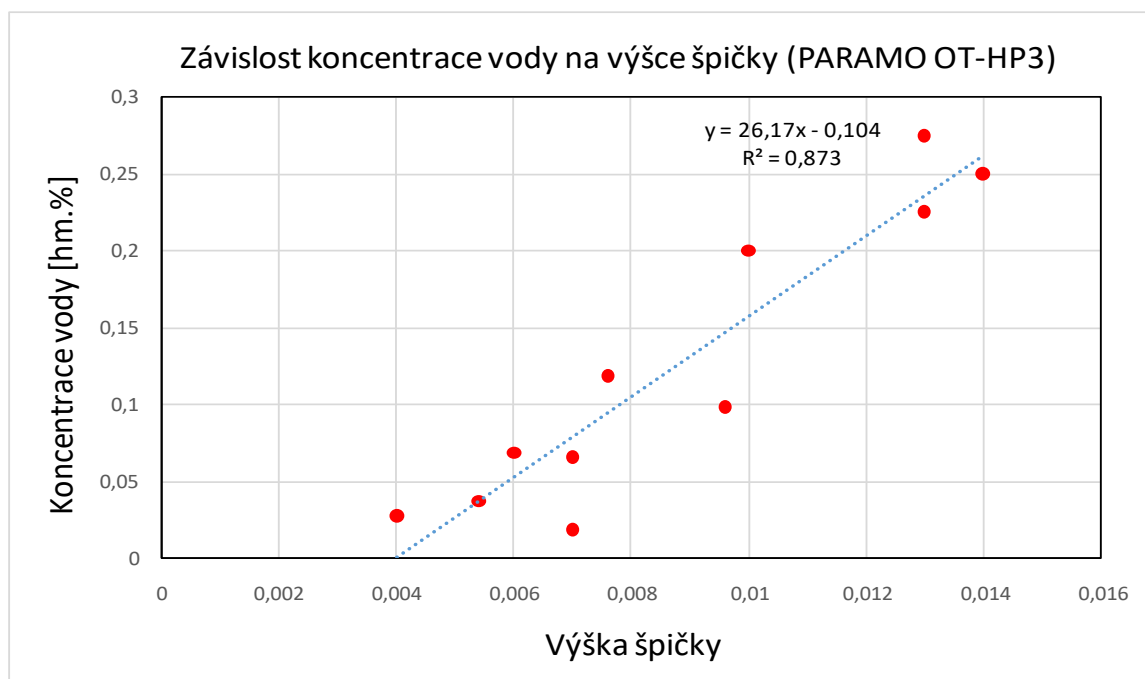


**Obrázek 25 – Spektra vybraných vzorků olejů pro kalibraci vody, hydraulický olej PARAMO OT-HP3, vlnočtový rozsah  $3600 - 3151 \text{ cm}^{-1}$**

Koncentrace vody byla porovnáována s obsahem a výškou špičky infračerveného spektra ve zvoleném vlnočtovém rozsahu pomocí grafů.



**Obrázek 26 – Závislost koncentrace vody na obsahu pásu, vlnočtový rozsah 3600 – 3151  $cm^{-1}$ , hydraulický olej PARAMO OT-HP3**



**Obrázek 27 – Závislost koncentrace vody na výšce špičky, vlnočtový rozsah 3600 – 3151  $cm^{-1}$ , hydraulický olej PARAMO OT-HP3**

Při porovnávání závislosti koncentrace vody na obsahu pásu bylo dosaženo hodnoty spolehlivosti  $R^2 = 0,762$  a při závislosti koncentrace vody na výšce špičky bylo dosaženo hodnoty  $R^2 = 0,873$ . To jsou docela nízké hodnoty. Je to způsobeno tím, že při měření s hydraulickým olejem PARAMO OT-HP3 nastaly komplikace. Při měření vyšších koncentrací vody (okolo 0,1 hm. %) neukazoval coulometr přesné výsledky. Pokaždé se dělala dvě nezávislá měření stejného vzorku oleje, jejich hodnota se zprůměrovala a ta pak byla použita pro porovnávání s infračervenými spektry. Při koncentracích okolo 0,1 hm. % se hodnoty z těchto dvou měření velmi lišily. Pravděpodobně koncentrace okolo 0,1 hm. % vody byla pro daný olej příliš vysoká, olej již nebyl schopen absorbovat takové množství vody a voda se z něj oddělovala. Nepovedlo se tedy homogenizovat olej i při intenzivní homogenizaci. Proto bylo rozhodnuto, že vzorky o koncentraci 0,2; 0,225; 0,25 a 0,275 hm. % se zanalyzují pouze pomocí spektrometru. Z výše popsaných důvodů bylo rozhodnuto, že olej PARAMO OT-HP3 není vhodný pro vytváření kalibračních standardů. Pro další analýzu byl zvolen motorový olej MOGUL M6A.

### 5.2.3 Motorový olej MOGUL M6A

Olej MOGUL M6A je motorový olej, určený pro starší typy zážehových motorů. Olej obsahuje málo aditiv, takže je vhodný pro motory, které nemají tak vysoké požadavky na vlastnosti maziva. Olej je určený spíše pro letní provoz. [14, 15]

Záměrně byl vybrán olej, který obsahuje málo aditiv, jelikož bylo cílem mít olej co nejméně ovlivněný jinými příměsi než je voda.

**Tabulka 6 – Základní vlastnosti oleje MOGUL M6A [13]**

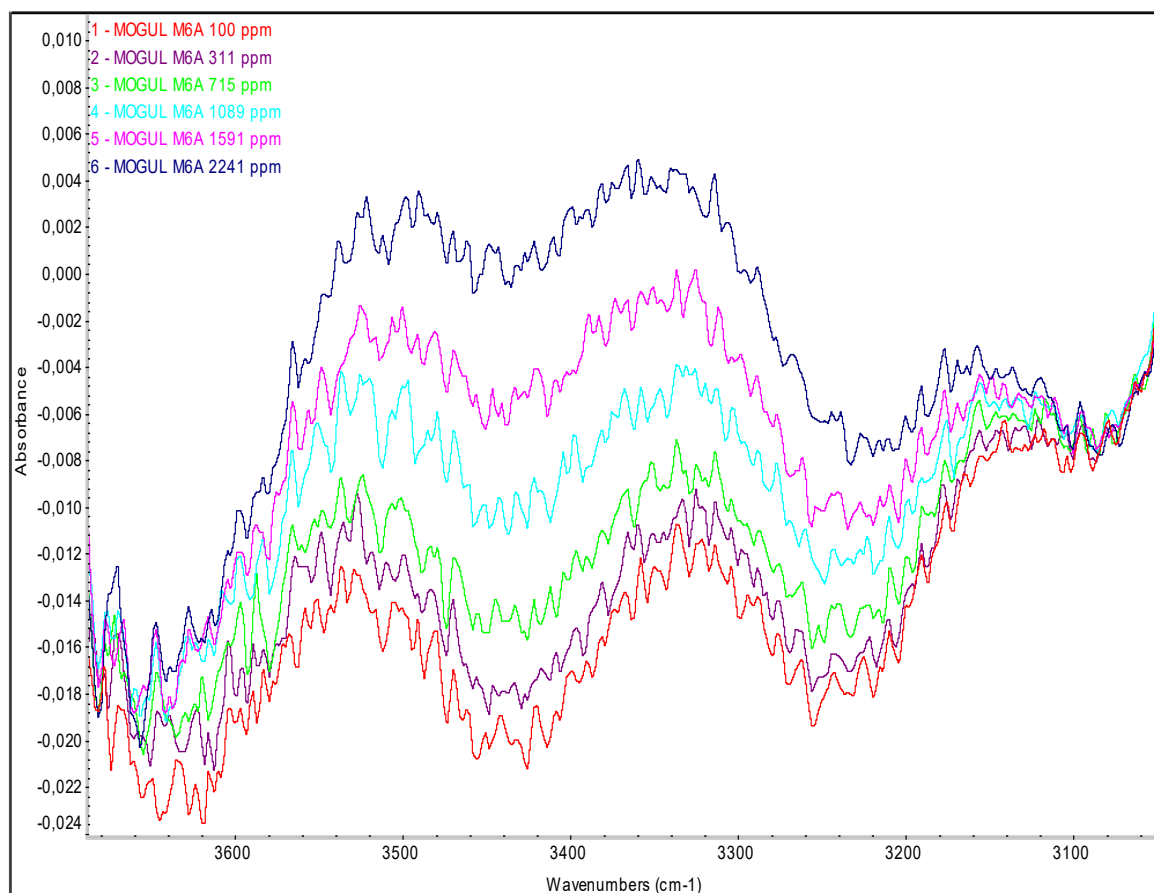
Vlastnost	Hodnota
Barva	Hnědá
Hustota při teplotě 15°C [ $kg \cdot m^{-3}$ ]	884
Bod hoření [°C]	nad 250
Bod vzplanutí v otevřeném kelímku [°C]	nad 220
Bod tuhnutí [°C]	pod -21

Pro měření motorového oleje bylo připraveno několik vzorků o různé koncentraci vody od 0,01 hm. % po 0,3625 hm. %. Poslední dva vzorky o koncentraci 0,3625 hm. % a 0,2719 hm. % ale byly vyřazeny, z důvodu nevhodnosti použití pro naše účely.

Koncentrace všech vzorků byla zase dvakrát zkontrolována pomocí coulometrického měření a průměrná hodnota koncentrace vody byla porovnávána s obsahy a výškami infračerveného spektra ve vlnočtovém rozsahu  $3600 - 3151 \text{ cm}^{-1}$ .

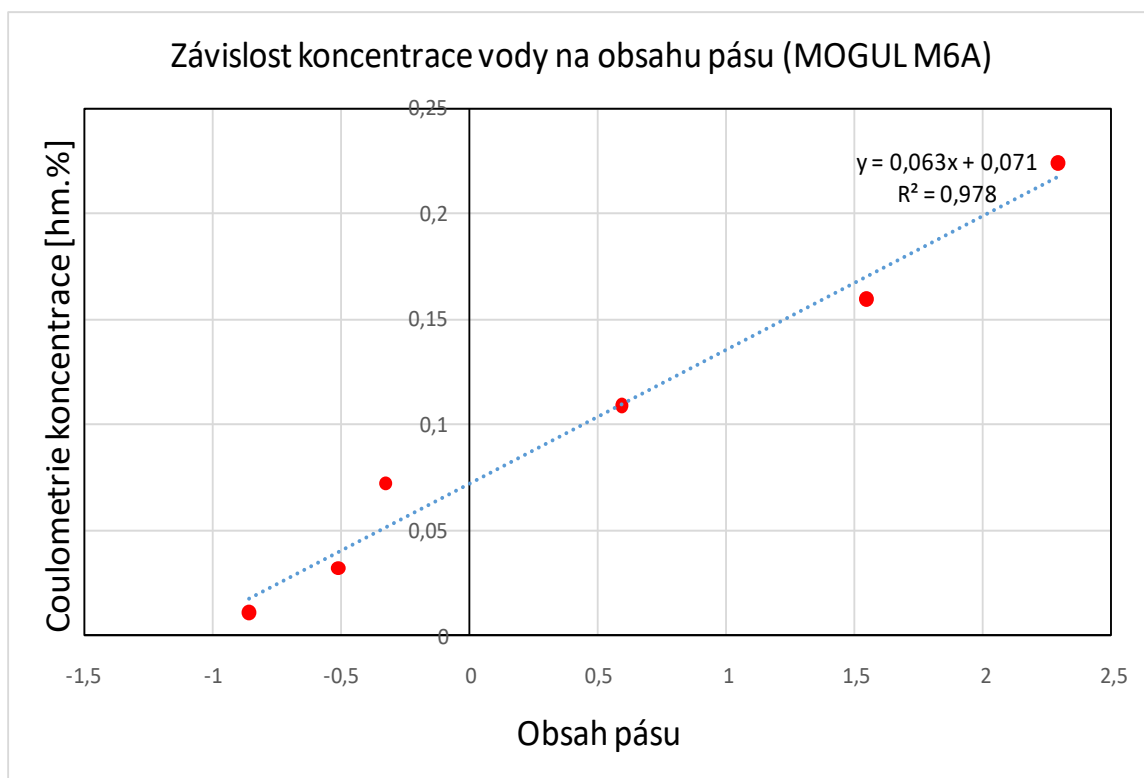
**Tabulka 7 – Obsahy a výšky spekter v rozsahu  $3600 - 3151 \text{ cm}^{-1}$ , obsah vody, motorový olej MOGUL M6A**

Vzorek	Obsah	Výška na vlnočtu $3480 \text{ cm}^{-1}$	Obsah vody coulometrie [hm. %]
1 – MOGUL M6A 100ppm	-0,862	0,001	0,01
2 – MOGUL M6A 311 ppm	-0,5125	0,0015	0,0311
3 – MOGUL M6A 715ppm	-0,328	0,001	0,0715
4 – MOGUL M6A 1089ppm	0,592	0,003	0,1089
5 – MOGUL M6A 1591ppm	1,544	0,008	0,1591
6 – MOGUL M6A 2241ppm	2,2937	0,012	0,2241

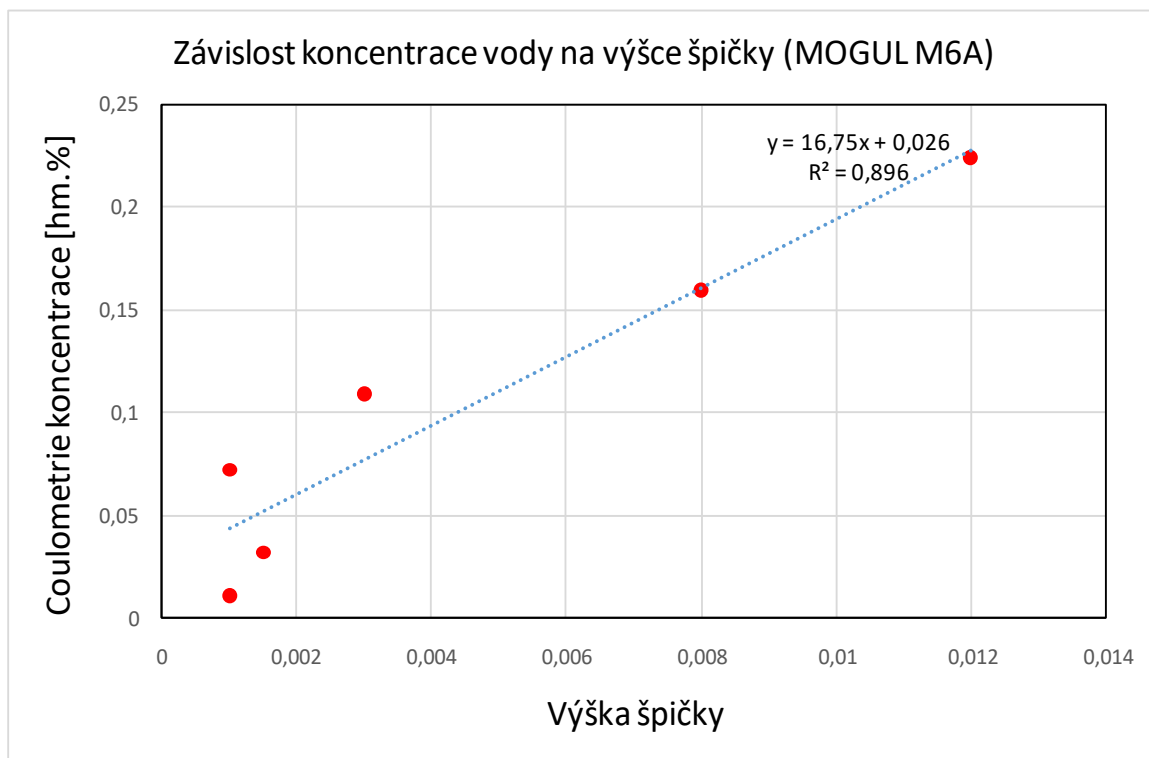


**Obrázek 28 – Spektra vybraných vzorků olejů pro kalibraci vody, motorový olej MOGUL M6A, vlnočtový rozsah 3600 – 3151  $\text{cm}^{-1}$**

Koncentrace vody byla porovnávána s výškou špičky a obsahem infračerveného spektra na zvoleném vlnočtovém rozsahu pomocí grafů.



**Obrázek 29 – Závislost koncentrace vody na obsahu pásu, vlnočtový rozsah 3600 – 3151  $cm^{-1}$ , motorový olej MOGUL M6A**



**Obrázek 30 – Závislost koncentrace vody na výšce špičky, vlnočtový rozsah 3600 – 3151  $cm^{-1}$ , motorový olej MOGUL M6A**

Při porovnávání závislosti koncentrace vody na výšce špičky bylo dosaženo hodnoty spolehlivosti  $R^2 = 0,896$ . Při porovnávání závislosti koncentrace vody na obsahu pásu byla získána hodnota  $R^2 = 0,978$ , tahle hodnota je velmi nadějná, doporučil bych vytvoření více kalibračních standardů pomocí oleje MOGUL M6A. Obsah vody ve vytvářených vzorcích by měl být od 0,01 hm. % do 0,2241 hm. %. Při měření vyšších koncentrací vody již nebylo dosaženo úspěchu a vzorky snižovaly hodnotu spolehlivosti. Dle naměřených hodnot lze říct, že motorový olej MOGUL M6A je určitě vhodný pro vytvoření většího množství kalibračních standardů. Bohužel z důvodů problémů, které se vyskytly při měření olejů, již nezbylo dost času naměřit více vzorků motorového oleje MOGUL M6A.

## Závěr

Tribodiagnostická laboratoř VŠB-TU Ostrava má v plánu zlepšit přesnost vyhodnocování dat naměřených infračerveným spektrometrem. Cílem laboratoře je dosáhnout přesnějších výsledků, než vyhodnocuje funkce programu OMNIC, oil analyzátor. Proto bylo původním cílem této diplomové práce sestavení kalibrací pomocí chemometrického softwaru TQ Analyst. Z důvodu problémů, které se vyskytly při tvorbě této práce (problémy s dopravou olejů pro analýzu, porucha coulometru, složité hledání vhodného typu oleje pro vytvoření kalibračních standardů) bylo rozhodnuto o úpravě cíle práce, kterým tak bylo ověření předpokládaného způsobu měření obsahu vody infračerveným spektrometrem, s tím, že platnost navržených postupů a přesnost měření byla ověřena pomocí primárních metod tribotechnické diagnostiky. Ověřování způsobů měření probíhalo v různých druzích olejů, při různých koncentracích a v různých vlnočtových rozsazích.

Při analýze sulfatačního produktu byla nejlepší dosažená hodnota spolehlivosti při porovnávání infračervených spekter s oil analyzátozem 0,870. Mohlo by být dosaženo lepších hodnot, kdyby bylo k dispozici více vhodných vzorků pro analýzu. Při porovnávání obsahu vody s infračervenými spektry bylo vyzkoušeno měření s třemi druhy olejů. Byla provedena analýza olejů z praxe, hydraulického oleje PARAMO OT-HP3 a motorového oleje MOGUL M6A. Nejlépe dopadla analýza motorového oleje MOGUL M6A, při které bylo dosaženo porovnáváním infračervených spekter a hodnot z coulometru hodnoty spolehlivosti 0,978.

Navzdory mnoha problémům, které se při tvorbě práce vyskytly, dosáhlo se i úspěchů. Povedlo se zvolit vhodný vlnočtový rozsah pro měření obsahu vody v olejích. Rozsah byl zvolen od 3600 do 3151  $cm^{-1}$ . Dále se povedlo vybrat vhodný olej pro vytváření kalibračních standardů pro obsah vody v olejích. Je jím motorový olej MOGUL M6A. Dále bylo určeno vhodné rozmezí koncentrace vody v oleji MOGUL M6A, ve kterém má smysl tyto standardy vytvářet. Je to přibližně od 0,01 hm. % do 0,25 hm. %. Při měření vyšších koncentrací vody vzorky hodnotu spolehlivosti snižovaly. To bylo způsobeno špatnou homogenizací těchto vzorků. Voda se při vyšších koncentracích v oleji už hůře rozptyluje.



Pomocí infračervené spektrometrie se dá sledovat a kvantitativně určovat celá řada parametrů olejů. Určitě bych tedy doporučil pokračovat v analýze pomocí infračerveného spektrometru. Postupem času by se mohlo přejít i k dalším typům olejů, například k turbínovým, transformátorovým a také k analýze jiných příměsí než je koncentrace vody. Určitě by bylo vhodné zaměřit se i na aditiva a sledovat vlnočtový rozsah, na kterém se aditiva v olejích projevují. Jakmile bude analyzováno větší množství vzorků olejů a budou stanoveny vlnočtové rozsahy pro dané příměsi, nic nebude bránit tomu, aby byly sestaveny kalibrace a aby bylo zlepšeno vyhodnocování dat naměřených infračerveným spektrometrem.

# Seznam použité literatury

- [1] Infračervené záření. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-02-03]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Infra%C4%8Derven%C3%A9\\_z%C3%A1%C5%99en%C3%AD](https://cs.wikipedia.org/wiki/Infra%C4%8Derven%C3%A9_z%C3%A1%C5%99en%C3%AD)
- [2] Infrared. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-02-03]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared>
- [3] Infračervené záření. *Wikiskripta* [online]. [cit. 2019-02-03]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Infra%C4%8Derven%C3%A9\\_z%C3%A1%C5%99en%C3%AD/Katalog\\_metod\\_v\\_biofyzice](https://www.wikiskripta.eu/w/Infra%C4%8Derven%C3%A9_z%C3%A1%C5%99en%C3%AD/Katalog_metod_v_biofyzice)
- [4] BRYNDA, Petr. Úvod do teorie termovizního měření [online]. [cit. 2019-02-03]. Dostupné z: [http://www.fd.cvut.cz/projects/k611x1s/doc/works/teorie\\_brynda.pdf](http://www.fd.cvut.cz/projects/k611x1s/doc/works/teorie_brynda.pdf)
- [5] *Infračervená spektrometrie* [online]. [cit. 2019-02-07]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [6] *Infračervená a Ramanova spektrometrie* [online]. [cit. 2019-02-08]. Dostupné z: [http://holcapek.upce.cz/teaching/Mol\\_spek/Mol\\_spek\\_prednaska2\\_IC\\_Raman.pdf](http://holcapek.upce.cz/teaching/Mol_spek/Mol_spek_prednaska2_IC_Raman.pdf)
- [7] *NIR (near infrared) spektroskopie* [online]. Mendel University in Brno [cit. 2019-02-18]. Dostupné z: [https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz\\_cast.pl?cast=52960](https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=52960)
- [8] NĚMEC, Ivan. Instrumentace infračervené spektroskopie [online]. Praha: Karlova univerzita v Praze, 2008. [cit. 2019-02-28]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~agnemec/Instrumentace%20IR.pdf>
- [9] HELEBRANT, František, Jiří ZIEGLER a Daniela MARASOVÁ. *Technická diagnostika a spolehlivost*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2001. ISBN 80-707-8883-6.
- [10] Mogul. *PARAMO OT-HP3 /I* [online]. [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: <https://eshop.paramo.cz/Zbozi.aspx?kod=V032242308>

- [11] Technické informace. *PARAMO OT-HP3 /I* [online]. [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: [https://eshop.paramo.cz/data/VyrobkovaDokumentace/ti\\_paramo\\_othp3\\_z3.pdf](https://eshop.paramo.cz/data/VyrobkovaDokumentace/ti_paramo_othp3_z3.pdf)
- [12] CZICHOS, Horst, ed. *Handbook of technical diagnostics: fundamentals and application to structures and systems*. Heidelberg: Springer, [2013]. ISBN 978-3-642-25850-3.
- [13] Bezpečnostní list. *MOGUL M6A* [online]. [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: [https://eshop.paramo.cz/data/VyrobkovaDokumentace/bl10clp\\_mogul\\_m6a\\_z2.pdf](https://eshop.paramo.cz/data/VyrobkovaDokumentace/bl10clp_mogul_m6a_z2.pdf)
- [14] Mogul M6A. *Prodejoleju.cz* [online]. [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <https://www.prodejoleju.cz/paramo-28/mogul-m6a-11/>
- [15] Mogul M6A. *Olejecz: Svět maziv* [online]. [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <https://www.oleje.cz/p/mogul-m6a-4-l--17885>